高等无机化学

中 册

[英] R.B.赫斯洛普和K.琼斯著

北京工业学院无机化学教研组
华东纺织工学院无机化学教研组　译
华东化工学院无机化学教研组

华南工学院无机化学教研组
暨南大学无机化学教研组　校

人民教育出版社

高等无机化学

中　　册

[英] R. B. 赫斯洛普和K. 琼斯著

北京工业学院无机化学教研组
华东纺织工学院无机化学教研组　译
华东化工学院无机化学教研组

华南工学院无机化学教研组
暨南大学无机化学教研组　校

人民教育出版社

内 容 简 介

本书是按照R.B.Heslop和K.Jones二氏(The Univerty of Manchester Intitute of Science and Technology)所著《高等无机化学》(1976)译出的。

全书共39章,分上、中、下三册译出:上册(1—9章)为基础理论部分、中册(10—26章)为非过渡元素的化学、下册(27—39章)为过渡元素的化学。本书可供大学理工科有关化学专业学生、研究生以及从事化学教学和科研人员参考。

R. B. Heslop, K. Jones
Inorganic Chemistry
A Gude to Advanced study
Elsevier Scientific Publishing Company
1976

高等无机化学

中 册

[英] R.B.赫斯洛普和K.琼斯 著

北京工业学院无机化学教研组
华东纺织工学院无机化学教研组 译
华东化工学院无机化学教研组

华南工学院无机化学教研组
暨南大学无机化学教研组 校

*

人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 11.5 字数 270,000
1981年5月第1版 1982年5月第1次印刷
印数 00,001—12,500
书号 13012·0613 定价 1.05 元

中 册 目 录

上 册 目 录

下册目录

第十章 氢

10.1. 存在和物理性质

在地球上除较高的大气层以外，氢几乎完全存在于化合物中，其中以水和碳氢化合物中的含量最为丰富。因为氢几乎能与其它各种元素化合，而且是一切生物的必要成分，所以它的重要意义远远超过了它在地球上的丰度（0.81%）所体现的重要性。氢是一种无色、无味的气体，密度小于其它任何气体，几乎不溶于水。

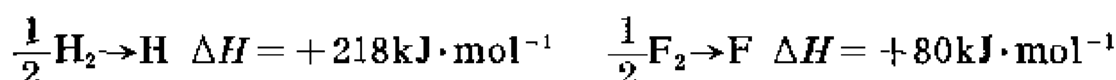
10.1.1. 同位素

氢有三种同位素，氘原子 ^2_1H 的重量约为普通氢的两倍；氚 ^3_1H 则为三倍。氢的同位素之间有特别大的质量比，致使它们化学性质的差异远远大于其它任何元素的同位素的差异。然而，在天然氢中氘和氚的存在量很小（重量组成分别为 1.6×10^{-4} 和 10^{-18}），所以天然氢的性质实际上是 ^1_1H 本身的性质。

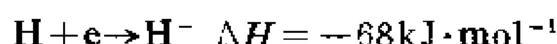
10.1.2. 氢离子 H^+ 和 H^-

氢具有电子构型 $1s^1$，通常总是形成共价键，但已公认有正一价和负一价的氢离子。氢原子的电离能是 1.31MJ·mol^{-1}，失去电子后留下质子 H^+，质子具有很强的正电场，所以当易极化物质存在时，质子不可能单独存在。因而，“氢离子”在水中成为 H_3O^+，在氨中成为 NH_4^+，质子通过孤对电子与分子结合（9.1）。

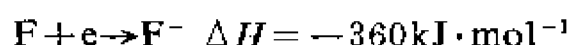
氢原子的电子亲合能为 68kJ·mol^{-1}，它获取一个电子则生成负氢离子 H^-。在考虑金属氢化物生成热时，氢的电子亲合能的数值和氢分子的离解能 $H_2\rightarrow2H$，即 $\Delta H=436$kJ·mol^{-1} 都是重要的，这些数据可与氟相比较：



$$\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H \quad \Delta H = +218 kJ\cdot mol^{-1} \qquad \frac{1}{2}F_2 \rightarrow F \quad \Delta H = +80 kJ\cdot mol^{-1}$$



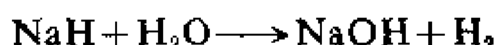
$$H + e \rightarrow H^- \quad \Delta H = -68 kJ\cdot mol^{-1}$$



$$F + e \rightarrow F^- \quad \Delta H = -360 kJ\cdot mol^{-1}$$

由于 H^- 离子的大小可与 F^- 离子相比拟，离子型氢化物和同结构类型氟化物的晶格能必然相近。应用波恩-哈伯(Born-Haber)循环可以看出，形成离子型氟化物所放出的能量远大于形成离子型氢化物所放出的能量。然而，H^- 离子存在于碱金属氢化物中。因为电子的相互排斥抵销了核对电子的吸引力，所以负氢离子是大的，但因较松散的电子云易被极化，负氢离子的大小有所不同(从 LiH 中的 126pm 到 CsH 中的 154pm)。

H^- 离子是一种极强的碱，当反应

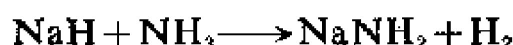


$$NaH + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$$

表示为

$$H^- + H_2O \longrightarrow OH^- + H_2$$

时，说明在水溶液中 H^- 是比 OH^- 较强的碱。同样地



$$NaH + NH_3 \longrightarrow NaNH_2 + H_2$$

或

$$H^- + NH_3 \longrightarrow NH_2^- + H_2$$

说明在液氨中 H^- 是比 NH_2^- 较强的碱。

表 10.1 氢的物理性质

b.p. /K	*m.p.* /K	临界温度/K
20.4	14.0	33.2

10.2. 正氢和仲氢

10.2.1. 两种型态的解释

两个氢原子化合形成很稳定的氢分子 $2H(1s^1) \rightarrow H_2(\sigma 1s^2)$。但是海森堡(Heisenberg)指出：在考虑到核的自旋时，实际上可

观察到两种“同分异构体”。由核自旋平行偶合结果有三种可能的量子态；由核自旋反平行偶合所得到的只是一种量子态。在室温时不同量子态的存在可能性大致相等，而它们之间自发地转变可能性很小，可以忽略。所以普通氢好象呈现着由3个体积正氢(自旋平行)和1个体积仲氢(自旋反平行)的混合物的性质。但由于它的对称性，就整个分子旋转所允许的状态而言，有两种不同的情况。p(仲)型的最低能态略低于o(正)型的。因此，在很低温度下，当达到真正的热力学平衡时，分子趋向于它们的最低量子态，也即是仲氢的比例趋向于100%。然而，从一种核自旋状态转变为另一种状态的速度极慢(室温时，碰撞“半衰期”是几年)，所以冷却时，在亚稳平衡下保持着3:1的比例。这些结论为电导和比热的测定所证实，p型的电导和比热显然比o型大(与此相反p型的$b.p.$和$m.p.$比o型略低)。在任何温度有下列催化剂存在时，可以达到真正的平衡：①低温时用活性炭或室温时用过渡金属，②原子氢，③顺磁性物质如O_2或NO。因此，在20K有活性炭存在时，得到99.7%纯仲氢。另一方面，正氢的浓度不可能超过75%，表中正氢的性质就是从混合物所推断的。

10.2.2. 型态的转化及其应用

正氢转化为仲氢时放热，转化的机理包含着分子的离解和原子的重新结合。在重新结合时，核自旋按平衡时的比例平行或反平行地再偶合。这种转化可能通过碰撞而发生(高温机理)，也可能通过化学吸附来完成。当原子进入吸附剂晶格的不同位置时，就彼此分离，然后核自旋相反的原子再重新结合起来。

氢分子的两种型态的知识在工业上已得到应用。如前所述，正氢转变为仲氢(o-H_2→p-H_2)是放热的，但转变极慢，正常的25% p型液氢转化为90% p型液氢大约要进行一个月。转化所放出的能量足够蒸发掉64%的原液。因此为保存液态氢不致损失就必

须不断地冷冻。然而，业已发现一种迅速有效的催化剂，水合氧化铁(III)，它能使普通氢在液化过程中转化为 99%p 氢。这种变化，对液氢的储藏大为有利，因为它不需冷却就可防止因沸腾而造成的损失。

10.2.3. 正氘和仲氘

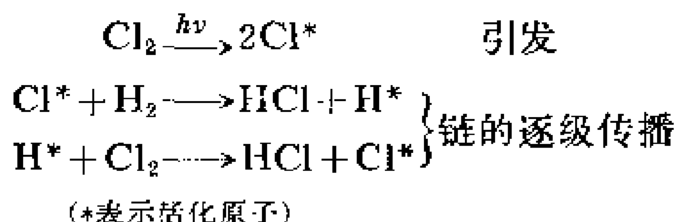
氘也存在正型和仲型，但低温时正型更稳定。升高温度，平衡时的混合物中含 33.3% 仲氘。

由于正氢和正氘二者的核自旋方向相同，因而它们都有小的磁矩，但仲型则没有磁矩。然而，氢实际上是逆磁性的，这是因为它没有未成对的电子，而且核的磁矩比电子的磁矩要小得多。

严格地说，并不是只有氢和氘有正型和仲型存在，在讨论其它分子时也应该考虑核的自旋。只有核的转动惯量较低时，它们的转动能态才有足够大的差别，使一种型态占优势。这仅在低温下才能如此。在很低温度下已能区别出正型和仲型的 F_2、Cl_2 和 N_2，但通常的"高温"混合物是指所有易达到的温度时的平衡型态。因此可以不考虑核的自旋。

10.3. 氢的反应

氢在常温下比较不活泼。除了氟在黑暗中能和氢自发地爆炸以外，其它电负性很大的元素仅在加热或辐射下才能与氢反应。在光或热的引发下，氢与氯的化合是一种简单的链锁反应：



$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^* \qquad \text{引发}$$

$$\left.\begin{array}{l} Cl^* + H_2 \longrightarrow HCl + H^* \\ H^* + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl^* \end{array}\right\} \text{链的逐级传播}$$

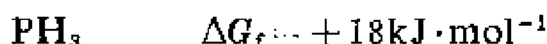
(*表示活化原子)

氢与溴或与氧的链锁反应则更为复杂。

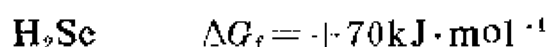
氢与氮的化合反应以及气态碳氢化合物的加氢作用系在表面

催化剂上发生。氢的反应只有少数是包括 H_2 分子的，这些反应的活化能(E_A)约等于键能总和的 25～30%，它是这类反应的通常数值。

无催化剂时，氢比较不活泼，主要由于 H—H 键较强，这也是许多氢化物的热稳定性所以低的原因，例如，



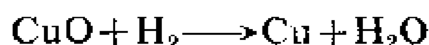
$$PH_3 \qquad \Delta G_f = +18\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



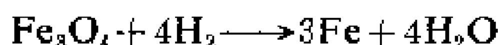
$$H_2Se \qquad \Delta G_f = +70\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

对金属来说，在适当条件下，第 IA、IIA、IIIA、IVA 和 VA 族金属的绝大多数，还有镧系和锕系元素与氢化合时都放热。

在适当温度时，氢能使许多金属氧化物还原为金属：



$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$



$$Fe_3O_4 + 4H_2 \longrightarrow 3Fe + 4H_2O$$

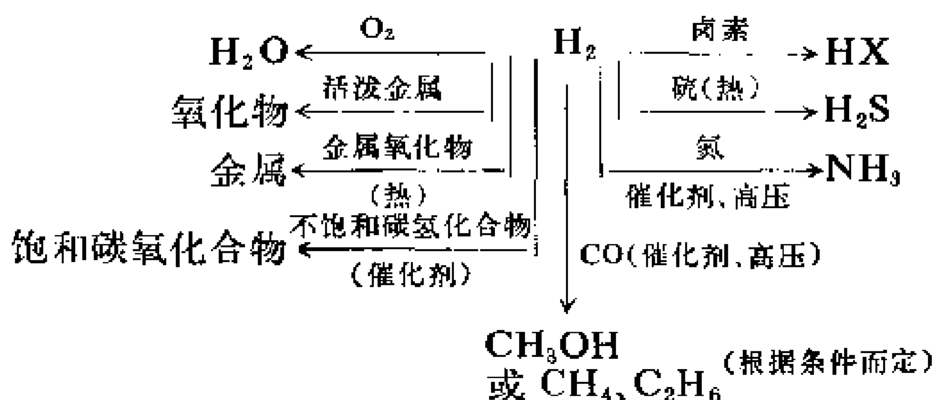
但在高温时，氢不象碳那样可作为有效的还原剂。

氢与一氧化碳反应根据条件不同而得到各种不同的产物，在这些反应中最重要的是用于甲醇生产的反应：



$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH \qquad \Delta H = -125\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

氢的反应



10.4. 原子氢

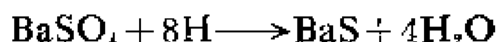
将氢分子加热，或经过一定波长的辐射或进行低压放电都能使它离解为原子。这些氢原子在碰撞时不会化合，因为释放出

436kJ·mol^{-1} 的能量转变成振动能时就立即引起再离解。要发生再化合必然要有第三种物质存在以吸收过量的能量。在室温甚至在低压时，氢原子的寿命都很短，这是由于氢原子在容器的器壁上能催化结合的缘故。

原子氢是比 H_2 还强的还原剂，它和 H_2 不同，能与 Ge、Sn、As、Sb、Te 直接化合，并能使固体化合物中某些含氧的阴离子还原：



$$As + 3H \longrightarrow AsH_3$$



$$BaSO_4 + 8H \longrightarrow BaS + 4H_2O$$

原子氢焰

朗格缪尔(Langmuir)指出：即使在常压下，氢通过钨电极间的电弧时也有部分离解为原子。假如把这种氢气流对准金属表面，原子氢化合生成氢分子释放的热能也足以产生高温。这就是应用氢焰焊接金属的原理，焊接时分子氢的气氛包围着焊接部分可防止焊接表面氧化。原子氢焰特别可应用于焊接象铝这样的金属，因为这类金属易被氧化但不易吸收氢气。

10.5. 氘

同位素 ^2H 于1931年由光谱发现。两年后用镍作电极，长时间电解 0.5M NaOH 溶液得到几乎纯的 D_2O。下面三种因素使 H_2 比 D_2 容易在阴极析出：

(i) H_2O 比 D_2O 更易还原：$H_2O + e \longrightarrow OH^- + H$;

(ii) $H + H \longrightarrow H_2$ 的活化能比 $D + D \longrightarrow D_2$ 小;

(iii) HD 能与水交换：$HD + H_2O \longrightarrow HDO + H_2$

因为阴极材料并不影响分离因素，所以超电压（由于电极过程的不可逆性引起的电位）方面的差异可能不是主要原因。

在普通水中氘的浓缩是通过电解使原体积不断降到七分之一

左右。随着电解的进行，析出气体中 D_2 的比例也升高。当氘达到 0.02% 时，将此气体在氧气中燃烧，同时把 H_2O/D_2O 混合物加到前阶段的电解液中。这样的电解分离可生产相当数量的 D_2O，其中绝大部分已应用于重水原子反应堆中使快中子减速。

重水也可用史别威克 (Spevack) 方法得到，此法系采用交换反应：



$$D_2O(\text{在普通水中}) + H_2S \rightleftharpoons D_2S + H_2O(\text{或 } DHS + DHO)$$

373K 的温度有利于正向反应。在 298K 时将硫化物的平衡混合物通入水中则有利于逆向反应。继续循环直到液体含 ~2% D_2O 时，用分级蒸馏可浓缩到 90%，用电解法可浓缩到 99.8%。

D_2O 的物理性质和水的物理性质稍有不同（表 10.2）。它的电容率约比水低 2%，可作为略逊于水的离子化溶剂；在 298K 时质子自递常数 $a(D_3O^+) \times a(OD^-)$ 是 3×10^{-15}，电解质在 D_2O 中的溶解度相应地比在水中为小。例如在 298K 时 NaCl 在水中的溶解度是 0.359W/W，在 D_2O 中是 0.309W/W。

表 10.2　H_2O 和 D_2O 的物理性质

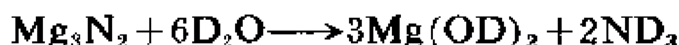
	b.p./K	*m.p.*/K	ρ/g·cm^{-1}(293K)
H_2O	373	273	0.998
D_2O	374.4	276.8	1.106

电解含有一些 P_2O_5 的 D_2O 就得到氘气。D_2 的 *b.p.*、*m.p.*、熔化潜热和蒸发潜热以及离解热都比 H_2 高（表 10.3）。

表 10.3　H_2 和 D_2 的物理性质

	b.p./K	*m.p.*/K	熔化潜热J·mol^{-1}	离解热kJ·mol^{-1}
H_2	20.4	14.0	117	436
D_2	23.5	18.65	217	438

氘化合物完全类似于氢的化合物，它们通常是从 D_2O 直接得到：



$$Mg_3N_2+6D_2O \longrightarrow 3Mg(OD)_2+2ND_3$$



$$CaC_2+2D_2O \longrightarrow Ca(OD)_2+C_2D_2$$



$$SO_3+D_2O \longrightarrow D_2SO_4$$

氘比氢稍不活泼。就下列反应的活化能而言



$$D_2+Br_2 \longrightarrow 2DBr \text{ 和 } 3D_2+N_2 \longrightarrow 2ND_3$$

氘比 H_2 大。与此一致，氘在活化表面上的吸附作用比氢为慢。

10.6. 交 换 反 应

当 H_2 和 D_2 在足够高的温度下混合时，就发生交换反应：



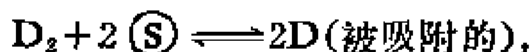
$$H_2+D_2 \longrightarrow 2HD$$

已知有许多这样的交换反应；上述反应几乎已确定为成链历程的一种原子反应：

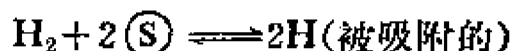


$$D+H_2 \longrightarrow HD+H; \quad H+D_2 \longrightarrow HD+D$$

在催化剂表面进行的交换也普遍存在。在铂和镍这些金属表面，氘能取代水、氨、甲烷和其它简单氢化物中的氢。铂和镍是氢化作用的良好催化剂。在研细的镍粉上被吸附的氘与气态氢的交换几乎已确定为吸附-解吸过程：



$$D_2+2\text{Ⓢ} \rightleftharpoons 2D(\text{被吸附的}),$$



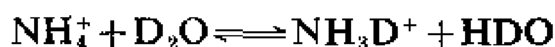
$$H_2+2\text{Ⓢ} \rightleftharpoons 2H(\text{被吸附的})$$



$$D(\text{被吸附的})+H(\text{被吸附的}) \rightleftharpoons HD(\text{气})+2\text{Ⓢ}$$

（Ⓢ代表空的位置）

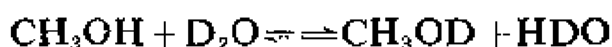
重水与含不稳定的氢的化合物能交换氘：



$$NH_4^+ + D_2O \rightleftharpoons NH_3D^+ + HDO$$



$$CH_3NH_2+D_2O \rightleftharpoons CH_3NHD+HDO$$



$$CH_3OH + D_2O \rightleftharpoons CH_3OD + HDO$$

D_2O 和六氨络钴(III)离子之间交换的机理被认为是:

$$Co(NH_3)_6^{3+} + D_2O \rightleftharpoons Co(NH_3)_5NH_2^{2+} + HD_2O^+$$

$$Co(NH_3)_5NH_2^{2+} + D_2O \rightleftharpoons Co(NH_3)_5NH_2D^{3+} + OD^-$$

$$H_3O^+ + OD^- \rightleftharpoons HDO + H_2O$$

但烷基的氢原子不容易交换，除非发生烯醇-酮式互变（异构）现象：

$$(CH_3)_2C{=}O \rightleftharpoons CH_3{-}\overset{\overset{\large OH}{|}}{C}{=}CH_2$$

$$CH_3\overset{\overset{\large OH}{|}}{C}{=}CH_2 + D_2O \rightleftharpoons [CH_3\overset{\overset{\large O}{|}}{C}{=}CH_2]^- + HD_2^+O$$

$$\rightleftharpoons CH_3\underset{\underset{\large O}{\|}}{C}{-}CH_2D + HDO$$

这个反应的速率可用下法测定，即分离出一些纯的反应产物，使其燃烧成 H_2O 和HDO。用密度或用质谱仪测定氘的存在。实际上，这里的氘是用作非放射性示踪物。

10.7. 氚

氢的最重同位素，氚，是在1934年首次用氘轰击氘化合物制成：

$$_1^2D + _1^2D \longrightarrow _1^3H + _1^1H$$

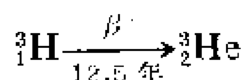
某些其它核反应可导致氚的生成：

$$_4^9Be + _1^2H \longrightarrow 2\,_2^4He + _1^3H$$

$$_3^6Li + _0^1n \longrightarrow _2^4He + _1^3H$$

其中第二个反应，在原子反应堆中用中子轰击锂-6已广泛应用于氚的生产，氚能被金属铀吸附，加热时就能析出。氚核为低能量 β

放射体(0.018MeV)半衰期为12.5年：



$$^3_1H \xrightarrow[12.5年]{\beta^-} {}^3_2He$$

氚已证明为有用的示踪物，因为从它的β活度可以推断它在化合物中的含量。对于这样的低能量辐射，既可用气体计数器也可用液体闪烁计数器进行测定。

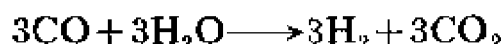
10.8. 氢的工业生产和应用

氢主要由水蒸气——烃法生产，此法是以天然石油裂解废弃的烃类混合物为基础的。混合物的脱硫是在670K时通过矾土矿使硫化合物转变为H_2S，硫化氢用碱洗气法除去。脱硫后的混合气体和水蒸气一起在1100K时通过镍催化剂就发生反应，例如：



$$C_3H_6+3H_2O \longrightarrow 3CO+6H_2$$

在离开炉子的热气体中加入水蒸气使温度降低到670K时，就发生第二个反应：

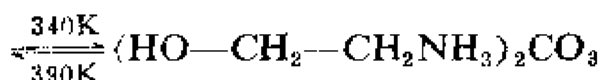


$$3CO+3H_2O \longrightarrow 3H_2+3CO_2$$

用乙醇胺的水溶液洗涤该气体，可使氢气中不含CO_2。



$$2HO—CH_2—CH_2—NH_2+H_2O+CO_2$$



$$\underset{390K}{\overset{340K}{\rightleftharpoons}}(HO—CH_2—CH_2NH_3)_2CO_3$$

接着将溶液加热到390K时，就可从中回收CO_2。在工业生产中为了完全除去CO，还需要进一步将CO转变为CO_2。

和石油工业有关的精炼过程以及为提高其产物的辛烷值所设计的精炼过程都能生产大量的氢。典型的反应是环烷烃和链烷烃脱氢成为芳香烃：



$$C_6H_{12} \longrightarrow C_6H_6+3H_2; \quad C_6H_{14} \longrightarrow C_6H_6+4H_2$$

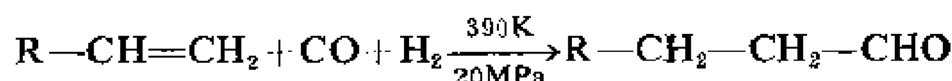
工业氢主要用于催化氢化反应：

(i) $N_2 \rightarrow NH_3$(哈伯 Haber 法);

(ii) $CO \rightarrow CH_3OH$(甲醇法);

(iii) 不饱和植物油→饱和脂肪(尤其是做人造奶油)。

(iV) 氧代法：烯烃醛化生成醛再生成醇。在钴催化剂存在下，将 H_2 和 CO 的混合物加到烯烃中：



$$R-CH=CH_2+CO+H_2 \xrightarrow[20MPa]{390K} R-CH_2-CH_2-CHO$$

如果温度增加到 460K 时，其主要产物为醇：



$$R-CH_2-CH_2-CHO+H_2 \longrightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

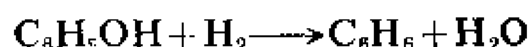
反应中活化催化剂可能是 $Co_2(CO)_8$，氢除了用于其它合成外，也可应用在催化反应中除去石油原料里的硫、氮和氧的过程中：



$$C_4H_4S+4H_2 \longrightarrow C_4H_{10}+H_2S$$



$$C_5H_5N+5H_2 \longrightarrow C_5H_{12}+NH_3$$



$$C_6H_5OH+H_2 \longrightarrow C_6H_6+H_2O$$

进修读物

W. E. Jones. S. D. MacKnight and L. Teng, The kinetics of atomic hydrogen reactions in the gas phase, Chem. Rev., 73(1973) 407.

E. A. Evans. Tritium and its compounds, Butterworth, London. 1966.

R. P. Bell, The proton in chemistry, 2nd edition. Chapman and Hall. London. 1973.

J. B. Levy and B. K. W. Copeland, The kinetics of the hydrogen — fluorine reaction, J. Phys. Chem.,72 (1968) 3168.

W. K. Hall, F. E. Lutinski and J. A. Hall, Rates of para-hydrogen conversion and the H_2-D_2 exchange. Trans. Faraday Soc., 60(1964) 1823.

A. Farkas, Orthohydrogen, parahydrogen and heavy hydrogen. Cambridge University Press, 1935.

第十一章 氢 化 物

11.1. 氢化物的类型

二元氢化物就是氢只和另外一种元素相结合的化合物。它们大致分为四种类型:

(a) 盐型氢化物,例如 LiH、CsH、BaH_2 和 EuH_2 是盐状的固体,在离子晶格中含有负氢离子和金属离子。

(b) 金属型氢化物,外表象金属,通常是非化学计量的,它的化学式与制备的方法有些关系。这类氢化物比制备它们的相应金属更脆,它们是电导体或半导体,部分以离子键结合,部分以金属键结合。

(c) 含有多中心键的氢化物,例如聚合物 Be_nH_{2n}、Al_nH_{3n} 和硼烷(11.5)。主要是以共价键结合,但是,分子中所含的价电子还不足以使所有原子都以电子对相结合。

(d) 共价型分子氢化物,例如 Si_2H_6、SnH_4、SbH_3 和 H_2Te,它们都是气体或挥发性液体。ⅣB、ⅤB、ⅥB 和 ⅦB 族元素和氢形成这种类型氢化物。虽然,当元素的电负性比氢更大时,形成的化合物不称为氢化物,例如,HCl 习惯上叫氯化氢而不叫氢化氯,但在本章中将所有这些氢的共价二元化合物都归在一起。

上述的分类并不是严格的。如 MgH_2 到底包含在(a)、(b)或(c)中可能是有争论的。此外,许多镧系元素的氢化物其组成为 LnH_2 的大多是金属型,当组成接近于 LnH_3 时,就变成主要是离子型的。

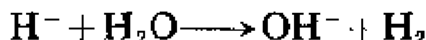
11.2. 盐型氢化物

金属在氢气中加热可以制备离子型氢化物。碱金属的氢化物具有 NaCl 型晶格，SrH_2、BaH_2 和 EuH_2 的晶格则略不规则。这些氢化物都具有化学计量组成。像 LiH 那样在熔融态时稳定或像 BaH_2 那样能溶于适当熔化物中的氢化物，电解时都按法拉第(Faraday)定律在阳极上产生氢气；所以它们是按下式电离：



$$MH \rightleftharpoons M^+ + H^-$$

这些化合物中的 H^- 离子，半径约为 145pm，比 NaF 中的 F^- 离子要大。碱金属氢化物比母体金属的密度要大得多。对于 CsH，$\rho = 3.42g\cdot cm^{-3}$ 而 Cs 本身 $\rho = 1.90g\cdot cm^{-3}$。所有离子型氢化物都能被空气氧化。RbH 和 CsH 室温时就能自燃，它们都能和水激烈反应。其反应主要为：



$$H^- + H_2O \longrightarrow OH^- + H_2$$

这也附带证明了 H^- 离子是非常强的碱。

锂和钠的氢化物在工业上很重要，因为它们用以制备有价值的还原剂氢化铝锂(11.4)和氢硼酸钠(11.5.3)。单靠将氢通入熔融的钠中不易制备大量的氢化钠，因为生成的 NaH 易变为一层硬壳阻止了进一步的反应。一种方法是在高压和 550K 时，将氢通入液态钠中，液态钠是分散在煤油里，煤油中含有象硬脂酸镁之类的表面活性剂。

离子型氢化物都是放热的化合物：



$$Li + \frac{1}{2}H_2 \longrightarrow LiH \qquad \Delta H^0 = -90kJ\cdot mol^{-1}$$



$$Cs + \frac{1}{2}H_2 \longrightarrow CsH \qquad \Delta H^0 = -55kJ\cdot mol^{-1}$$



$$Sr + H_2 \longrightarrow SrH_2 \qquad \Delta H^0 = -177kJ\cdot mol^{-1}$$

氢化钙几乎肯定是盐型的，它具有化学计量的化学式，也是一种放热化合物：



$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2 \qquad \Delta H^0 = -183 kJ \cdot mol^{-1}$$

但它有两点又不同于其余的二元氢化物：它和冷水作用相当缓和；和 SrH_2、BaH_2 以及 EuH_2 不同，CaH_2 不能和熔融的 LiH 化合生成反式钙钛矿型结构的 $LiMH_3$ 化合物。氢化镱 YbH_2 在这一点和在结构上与 CaH_2 相似，因此氢化镱也应该认为是处于离子型的边缘。

11.3. 金属型氢化物

过渡金属 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr 和 Pd 都能和氢化合，生成的化合物在某种程度上为非化学计量的。例如在室温下用吸收氢所制得的氢化钯中，氢的最大含量可以化学式 $PdH_{0.6}$ 表示。以前认为组成 TiH_2、ZrH_2 和 HfH_2 是不能达到的，但最近用很纯的金属和氢所进行的工作已能制得这些二氢化物。它们在室温时具有四方晶格，较高温度时是立方 CaF_2 型结构。ZrH_2 和 HfH_2 的生成焓和 SrH_2 相似，而 TiH_2 的热稳定性则较差。组成在 MH_2 以下的这些固体有几个相，它们的外观随组成变化不大，都是脆的、黑色的金属固体。

VA 族金属与氢反应的产物通常是一氢化物，其中氢有些不足。这类氢化物中的 α 相，即所谓溶液相，其组成有一广泛的范围，对钽可以达到 $TaH_{0.15}$，它和 IVA 族不同，IVA 族元素只要吸入极少量的氢，原子在金属中的排列就要改变。从现有的热力学数据看来，VH，NbH 和 TaH 仅仅是弱的放热化合物。d 区元素中已明确鉴定的其它氢化物仅有 CrH 和 $PdH_{0.6}$，前者为反式 NiAs 型结构，后者为 NaCl 型结构，具有高的空位比。

因为这些化合物外观似金属，曾一度认为氢仅以氢原子被包

藏在金属晶格中的空隙位置上，但这种解释显然是不能令人满意的。除 VA 族元素以外，氢的很小的百分含量高就足以改变晶格中金属原子的排列。在 Pd 的情况下，吸收氢使 c. c. p. 晶体的晶格参数从 383.3pm 变到 389.4pm，但没有相的改变。然而，任何进一步的吸收就使晶格变形，以致晶格参数突然增至 401.8pm 而出现了 β 相。

过渡金属氢化物中的成键理论有两种。一种是氢原子失去电子成为 H^+ 氢离子而电子则进入金属的导带 (7. 2. 23. 1)，因此金属型氢化物可认为是一种合金。另一种理论是氢原子从导带得到电子，导带中电子因此不足，但并未全部夺去，所以仍能显示金属性质。有大量证据支持第二种理论：

（i）金属晶格的膨胀和所包含的 H^- 离子半径约为 130pm 是一致的，这 130pm 并不比 IIA 族氢化物中 r_{H^-} 的值小多少。

（ii）在这个理论基础上所估计的晶格能和已知的热稳定性是一致的。例如能预料到 VIIA 族氢化物应不稳定，到现在仍未制得它们。

（iii）随着氢含量增加，顺磁磁化率下降，这方面正如所预计的那样，是假定导带中自旋平行的电子用于 H^- 的生成中，它的电导也下降。如果氢化物是合金，则顺磁性和电导应随氢含量增加而增加。

镧系氢化物特别重要，因为，这些化合物的性质正与氢化物导带电子不足理论所预料的情况相同。Eu 和 Yb 都生成二氢化物。EuH_2 肯定是离子型的，不能形成较高级的金属氢化物；YbH_2 主要是离子型，但已知有一种不稳定的 $YbH_{2.5}$。这两个镧系元素的 M^{2+} 离子分别含有比 Xe 原子多 7 和 14 个电子，因而可以预料到这些离子具有特别强的交换稳定性。所有其余镧系元素生成二氢化物和三氢化物。对于较轻的镧系元素直到 MH_3 时，仍有立方萤

石型相存在，但对较重的镧系元素而言则被六方形相所取代。在这两种情况下，过量的氢容纳在八面体内不同的位置上。生成MH_3相需要较高的温度和压力。但二氢化物和三氢化物最重要的区别是：当接近理想组成MH_3时，三氢化物失去它的顺磁性和导电性，它就不再是金属型氢化物而实际上成为离子型氢化物——导带中电子已被全部夺去。

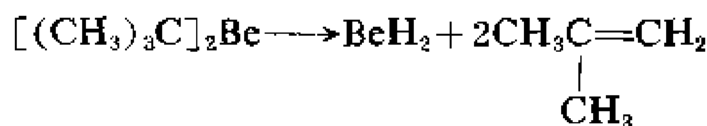
已知锕系元素一直到镅都能生成氢化物。铀只能生成UH_3，它有两种晶形。ThH_2和HfH_2相似，但PuH_2具有CaF_2型结构，组成在PuH_2到$PuH_{2.75}$范围内，增加的氢占有着八面体内部的位置，而在$PuH_{2.75}$以上则出现六方形PuH_3相。

镧系和锕系元素的氢化物，明显是处于离子型和金属型氢化物的边缘，其离子性随氢的含量增加而增加。

在很多情况下，一种元素能生成分子氢化物和聚合氢化物，这有便于将这两种类型都归在共价型氢化物的名目下处理。我们将按周期系分族进行讨论。

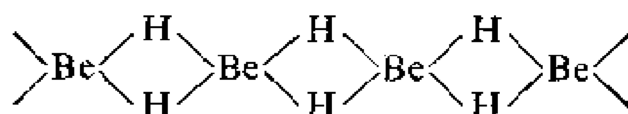
11.4. 铍、镁、铝和锌的氢化物

热解铍的乙醚合物可以制备氢化铍，铍的乙醚合物是将$LiAlH_4$与在乙醚中的$(CH_3)_2Be$反应所制得。另外的方法是二特丁基铍(ditertiarybutylberyllium)的热解：



$$[(CH_3)_3C]_2Be \longrightarrow BeH_2 + 2CH_3\underset{\substack{|\\CH_3}}{C}=CH_2$$

氢化铍是白色、不溶性固体，与水反应很慢，但在稀酸中迅速放出氢。加热到470K时分解。其结构尚属疑问，但红外光谱的数据和具有氢桥、多聚性质是一致的：



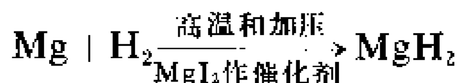
有三种令人满意的路线制备浅灰色的固体 MgH_2:



$$EtMgI\ 或\ Et_2Mg \xrightarrow{450K} MgH_2 + C_2H_2 + 其它产物$$



$$LiAlH_4 + Me_2Mg \xrightarrow{醚} MgH_2$$



$$Mg + H_2 \xrightarrow[MgI_2作催化剂]{高温和加压} MgH_2$$

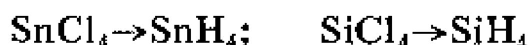
第三种方法制得的固体与空气或水反应的活泼性,比第一、二种方法制得的固体反应的活泼性小。中子衍射研究指出它是金红石型结构,$r_{H^-}=131pm$,但红外光谱研究则认为具有桥联键。以氢桥结合的三维空间晶格并非没有可能。

氢化铝最好的制法是 LiH 和过量 Al_2Cl_6 在醚中作用:



$$6nLiH + nAl_2Cl_6 \longrightarrow 6nLiCl + 2Al_nH_{3n}$$

将溶液迅速过滤以除去 LiCl。或许是醚合物缓慢分解的结果,白色聚合氢化物慢慢沉淀。如果混和同样的反应物,但 LiH 过量时,则产物为醚溶性的四氢络铝酸锂,$LiAlH_4$,通常称为氢化铝锂,它是一种有价值的还原剂。氢化铝锂能使醛和酮转变成醇,腈转变成伯胺,许多无机卤化物变成氢化物:



$$SnCl_4 \rightarrow SnH_4; \quad SiCl_4 \rightarrow SiH_4$$

氢化铝的还原性也和它相似,但是不溶于乙醚。据报导,它能作为单分子溶于四氢呋喃中。其聚合物认为具有氢桥结构。

虽然加合物如三甲基胺镓烷,Me_3NGaH_3,业已制得,但试图用 BF_3 处理它们以制得二镓烷已证明不能成功。然而三烷基镓烷,R_3Ga,可用烷基铝处理三卤化镓得到,某些含有 GaH_4^- 离子的盐也已制得。

有人曾声称制得了 In_nH_{3n} 的聚合物,但该化合物的存在尚属疑问。由快速流动中的原子反应所形成的氢化物,其质谱测定指出,InH_3 要比 GaH_3 的热稳定性差。

白色沉淀二氢化锌是在230K由在干燥乙醚中的$LiAlH_4$与二甲基锌反应而制得的。它在290K缓慢分解，至350K时迅速分解。据报导，在195K时用同样方法也已制得白色化合物CdH_2，但它在260K以上就分解为组成元素。

11.5. 硼的氢化物(硼烷)

硼的氢化物的结构和反应是很有趣的。它们曾经是许多研究的课题，几种新的硼氢化物最近已经制得。其中有6种是斯托克(Stock, 1914—1920)发现的，他用的原料是硼化镁与稀盐酸反应的气体产物。它们是B_2H_6、B_4H_{10}、B_5H_9、B_5H_{11}、B_6H_{10}和$B_{10}H_{14}$。斯托克的显著成就是由于他发展了真空技术，用这种技术来处理对潮气和氧气敏感的化合物。单分子BH_3未被发现，在这种分子中没有足够的电子，因而不能像单分子卤化硼那样使键合稳定(15.3)。

经过充分鉴定的大多数硼烷属于B_nH_{n+4}或B_nH_{n+6}系列：

(i) B_nH_{n+4}系列(稳定的硼烷)：

B_2H_6(气体)； B_5H_9、B_6H_{10}、B_8H_{12}(液体)； $B_{10}H_{14}$、$B_{18}H_{22}$和异-$B_{18}H_{22}$(固体)；

(ii) B_nH_{n+6}系列(不稳定的硼烷)

B_4H_{10}、B_5H_{11}、B_6H_{12}、B_9H_{15}(液体)；$B_{10}H_{16}$、$B_{20}H_{26}$(固体)。

除以上列出的以外，固体$B_{20}H_{16}$的结构已经测定，热稳定性差的B_8H_{18}(*b. p.* 211K)业已鉴定。

常用术语二-，四-，五-(等等)硼烷以表明硼原子的数目，后面跟一个数字用以表明氢原子的数目：例如$B_{10}H_{14}$可写作十硼烷-14。

一般来说，氢化物的稳定性随摩尔质量增加而增加。然而B_nH_{n+4}系列的硼烷要比B_nH_{n+6}系列中摩尔质量相近的硼烷更稳定。因此五硼烷-9即使在420K时分解也很慢，只有在长时期加

热下才水解，而五硼烷-11 在 300K 就迅速分解，与冷水作用就立即水解。

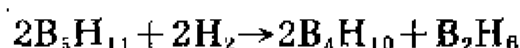
B_6H_{10} 以外的硼烷，已不再用斯托克法制备。二硼烷 B_2H_6 是制备它们的原料，大量制备的最好方法是将三氟化硼的醚合物慢慢加入氢化锂在醚中的悬浮液中，同时缓慢回流该混合物



$$6LiH + 8Et_2O \cdot BF_3 \longrightarrow 6LiBF_4 + B_2H_6 + 8Et_2O$$

通常乙烷是以杂质存在，除去的方法是在 193K 将产物通到二甲醚中，以形成一种固态络合物 $BH_3 \cdot Me_2O$，其中的乙烷可用泵抽出。此络合物温热即分解，二硼烷用分级蒸馏法净化。

除两种 $B_{18}H_{22}$ 异构体外，上面列出的较高级的硼烷，其制备方法是使二硼烷单独加热或将它和氢一起加热。二硼烷通过388K的管子时，主要转变成五硼烷-11。五硼烷-11 在 373K 和氢一起温热，就得到四硼烷和一些二硼烷：



$$2B_5H_{11} + 2H_2 \rightarrow 2B_4H_{10} + B_2H_6$$

然而，当二硼烷和氢在通过 470K 的管子时，就得到五硼烷-9，动力学研究认为这种变化包含一种自由基机理，可能是甲硼烷 BH_3，

表 11.1 二硼烷的反应

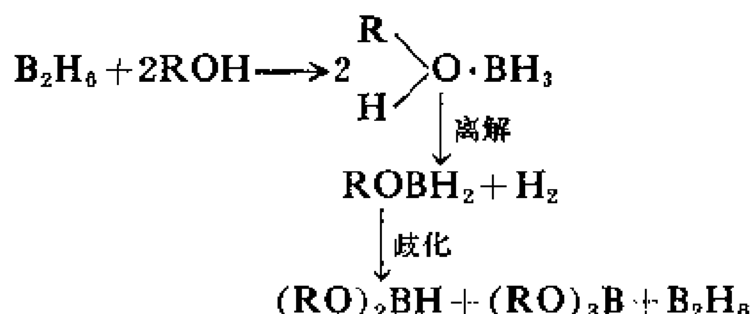
	试剂/条件	产物
B_2H_6	H_2 + 热	高级硼烷
	H_2O	$H_3BO_3 + H_2$
	NaH	$Na^+BH_4^-$
	BMe_3	$B_2H_2Me_4$
	NH_3, 390K	$(NH_3)_2BH_2^+BH_4^-$
	NMe_3	$Me_3N \cdot BH_3$
	BX_3	B_2H_5X (X = Cl和Br)
	烯	烷基硼烷
	CO, 370K, 2Mpa	H_3BCO

作为一种中间产物，然而 BH_3 的存在还需要直接的证据。在较高温度时，从硼烷得到不同组成的非挥发性产物 $(BH_x)_n$。在 970 K 这些物质就完全分解成硼和氢。

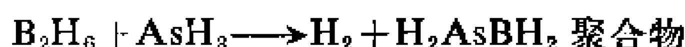
在室温下保持干燥时，二硼烷每年有 10% 左右分解，但遇水就迅速水解成硼酸和氢。像两种五硼烷一样，二硼烷在空气中也能自燃。

通常，硼烷的反应分成下列两大类：

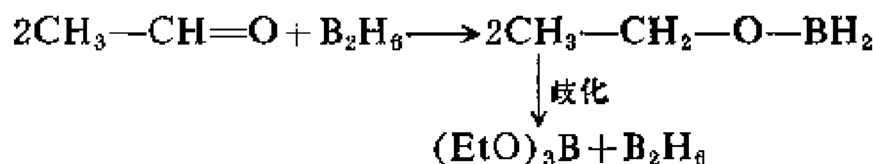
（i）从硼烷中分离出一个 BH_3 基团的反应，BH_3 常和亲核试剂首先生成一种加合物，它然后离解或分解：



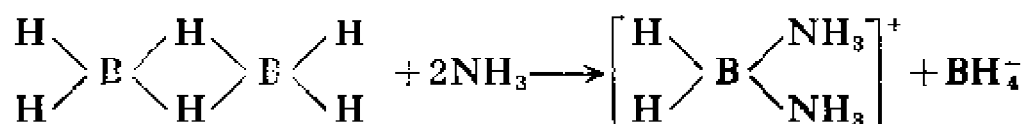
与硼烷反应的分子，其电子给予的能力不足以形成稳定加合物时，则所发生的有关反应为：



和不饱和的配位体反应时，由于氢从硼原子转移到配位体上，加合物常发生不可逆分解：



（ii）氢桥发生不对称断裂的反应，这种反应可能发生在氨与二硼烷之间：



11.5.1. 结构

很大的兴趣集中在硼烷的结构方面。它们都是缺电子化合物，即它们的价电子太少，以致不能用电子配对把相邻的每个原子键合在一起。二硼烷有一个双氢桥，它们和另外四个氢原子的平面成直角(图 11.1)。

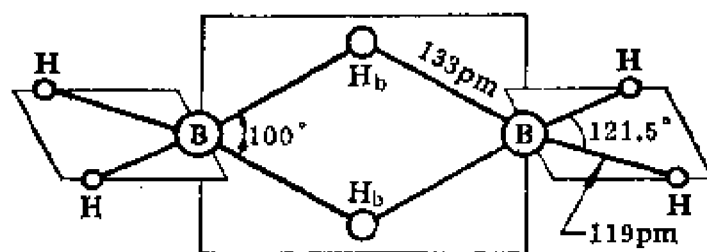


图 11.1. 二硼烷的氢桥结构

拉曼光谱以及化学上的证据都表明有两种硼氢键存在，化学上的证据指出，二硼烷分子中只有四个氢原子能被甲基所取代。由电子衍射得到的参数为：B—H119pm, B—H_b133pm, B—B177pm, ∠HBH121.5° 和 ∠H_bBH_b100°。四甲基化合物的拉曼和红外光谱说明末端氢原子是不存在的，电子衍射表明四个碳原子和两个硼原子是共平面的。虽然一个双氢桥是肯定的，但所含有的键的确切性质还不清楚。显然它们是不正常的键，一种意见认为它们是由 sp^3 四面体杂化轨道和氢的 1s 轨道重叠而成。这样一来每一电子对就比一般电子对的定域化较差，而遍布到三个中心(图11.2)。这就说明了硼原子之间的对称性和不存在自由旋转的原因。

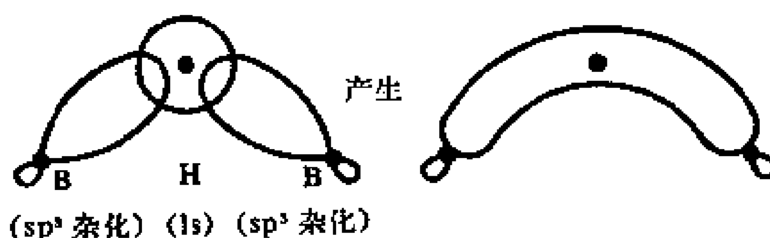


图 11.2. 二硼烷中各原子轨道对分子轨道的贡献

高级硼烷的硼骨架可认为是八面体（B_5H_9 和 $B_{10}H_{16}$）或廿面体的碎块。存在于 $K_2B_{12}H_{12}$ 中的 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子几乎完全是具有 I_h 对称的廿面体(图 11.3)。$B_{10}H_{14}$ 及 B_6H_{10} 分别和 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子的结构关系如图中所示(图 11.4)。图中的每一个角上是一个硼原子连接着相距 120-130pm 的一个氢原子；氢桥键则用曲线表示。实际的结构比简化的图形不规则，例如在 $B_{10}H_{14}$ 中，B—B 间距离由 1—3 间的距离为 171pm 而 5—10 间和 7—8 间的距离则变为 201pm。直线并不代表键，键的性质和排列将在下面讨论。

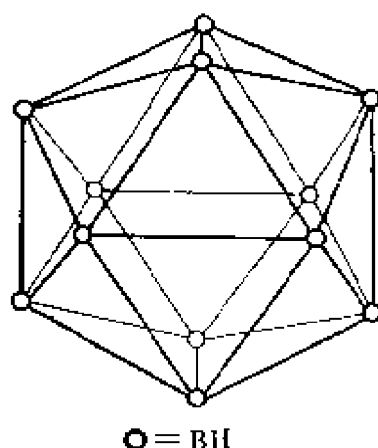


图 11.3. $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子

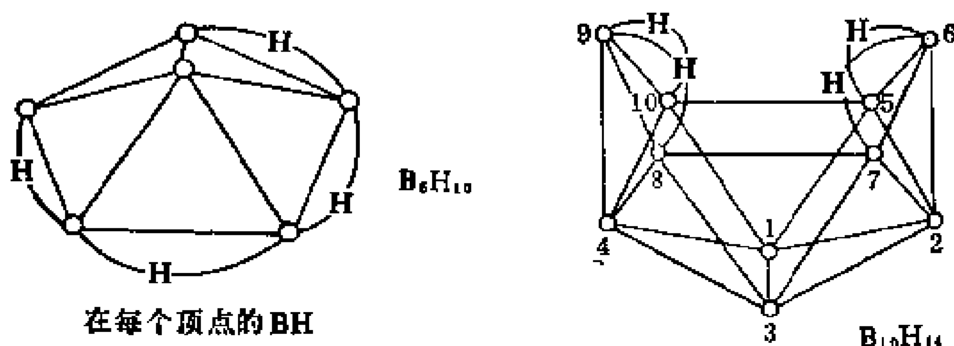


图 11.4. B_6H_{10} 和 $B_{10}H_{14}$ 的结构，其中圆圈表示 BH，╱H╲ 是一个氢桥(参阅图 11.3 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子)

在氢原子比硼原子少的硼烷分子中，$B_{20}H_{16}$ 是唯一已鉴定的化合物，其结构是由两个大的廿面体碎块熔合在一起所组成的。

化学式为 $B_{18}H_{22}$ 的硼烷有两种异构体。它们的结构和 $B_{10}H_{14}$ 的关系以分子的平面投影的形式（图 11.7）表示出来，可以认为 $B_{18}H_{22}$ 是由 $B_{10}H_{14}$ 分子(图 11.6)在两个硼原子上连结起来，这两个硼原子原来是用氢桥连结的。

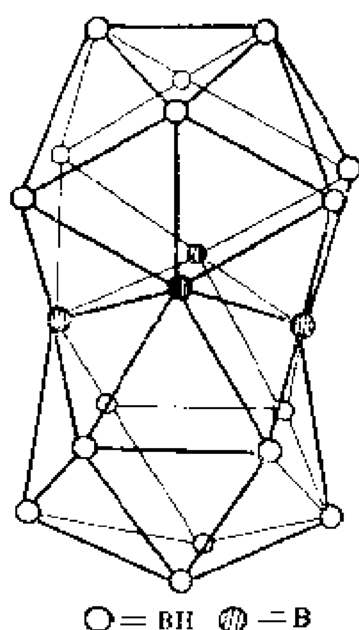


图 11.5. $B_{20}H_{16}$ 的结构

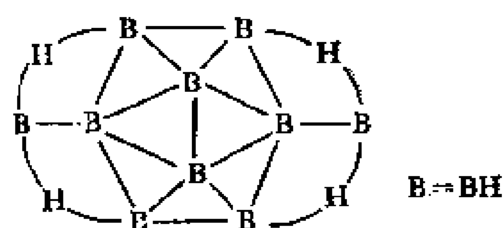
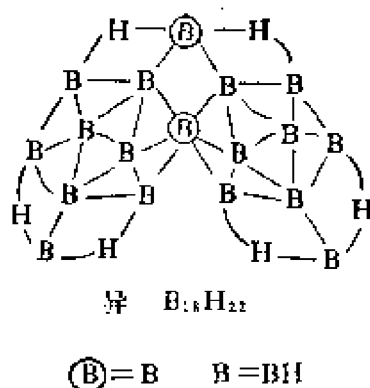
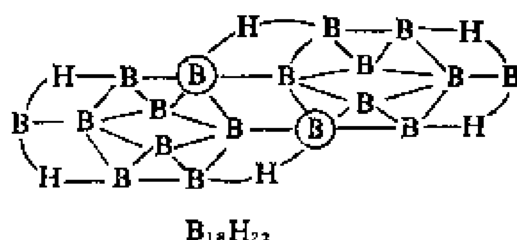


图 11.6. $B_{10}H_{14}$ 分子的平面投影
(B 表示 BH)



异 $B_{18}H_{22}$

Ⓑ=B　B=BH



$B_{18}H_{22}$

图 11.7. $B_{18}H_{22}$ 和异-$B_{18}H_{22}$ 的平面投影(圆圈中的 B 表示 B，B 表示BH)

11.5.2. 某些其它的硼烷结构

B_4H_{10} 的结构如图 11.8 中所示。

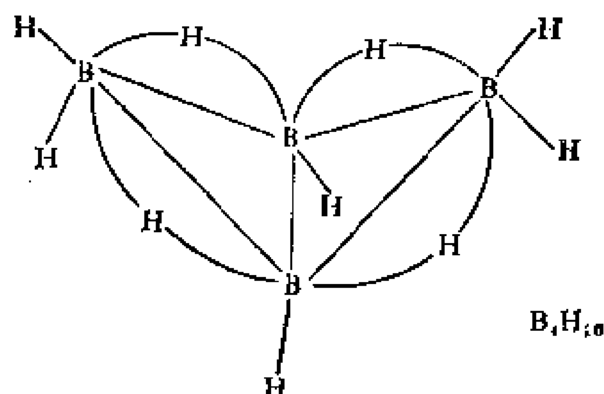


图 11.8. B_4H_{10} 的结构。键角使硼骨架既可认为是八面体又可认为是廿面体碎块。

$B_{10}H_{10}$ 包括像图 11.9 中那样的两个正方锥，它们的顶点以 B—B 键连接。

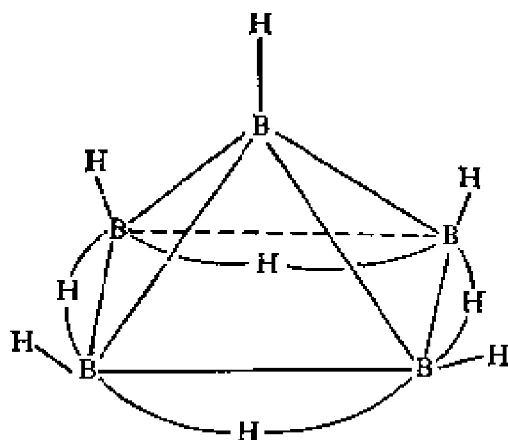
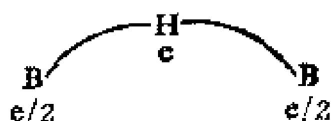


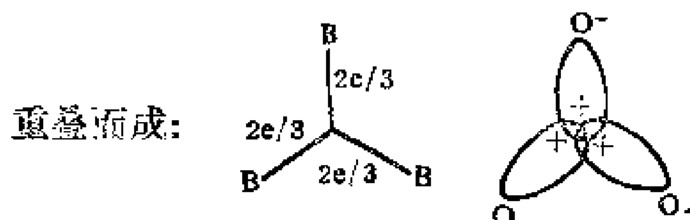
图 11.9. B_5H_9 的结构

在硼烷分子中，连接许多原子的键，其类型显然和描述碳化合物的 σ 键和 π 键有很大差别。“末端”B—H 键可认为是正常的二中心键，其中两个电子用以形成一个成键 MO。但是，对于描述氢桥键以及硼—硼键而言，三中心键的概念是有用的。在这些键中三个原子是被两个电子结合在一起。三中心键有三种类型:

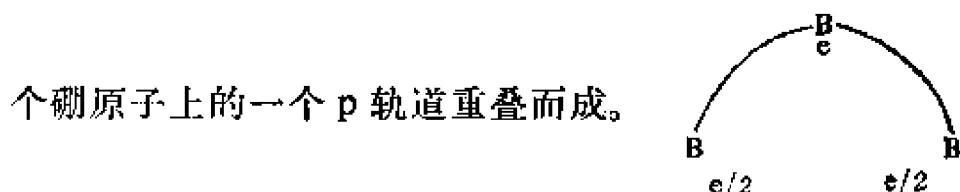
(a) 上面所描述的氢桥键，其中一个氢的 s 轨道和两个硼原子的杂化轨道重叠，每一个硼原子的贡献相当于半个电子：



(b) 闭式三中心键，是由硼的含 s 成分和 p 成分的杂化轨道重叠而成：



(c) 开式三中心键，是由在两个硼原子上的杂化轨道和第三个硼原子上的一个 p 轨道重叠而成。



用这些类型的键所描述的 $B_{10}H_{14}$ 结构，如图 11.10 所示

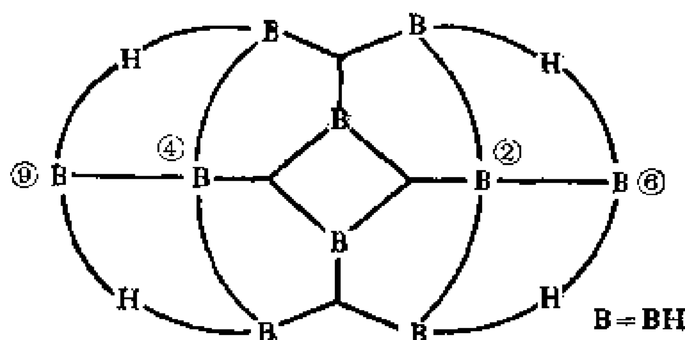


图 11.10. $B_{10}H_{14}$ 的拓扑结构图(B 表示 BH)

这是一种过分简化的拓扑结构图。一种更为逼真的近似图可以想象为：在这样大的廿面体碎块中硼原子系以"多中心"键结合起来。尽管如此，三中心键的近似法仍能正确预言在 $B_{10}H_{14}$ 中的

原子 6 和 9 应该构成最正的位置，在这些点上亲核试剂进攻分子；原子 2 和 4 应是最负位置，这和实验也是一致的。

11.5.3. 硼氢化物

硼氢化钠(氢硼酸钠)系由下列反应得到：



$$4NaH + B(OMe)_3 \longrightarrow NaBH_4 + 3NaOMe$$

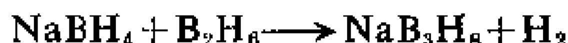
在 520K 时反应迅速进行，用异丙胺从产物中可萃取氢硼酸钠。氢硼酸锂最好是将二硼烷通到氢化锂的醚溶液中制取。这些硼氢化物是盐状的化合物；钠化合物具有由单个 Na^+ 和四面体 BH_4^- 离子所形成的面心立方晶格，锂化合物的晶格只是略不规则。它们是不挥发的，也不受干燥空气影响。氢硼酸锂在制备其它硼氢化物上特别有用：



$$2LiBH_4 + BeBr_2 \longrightarrow Be(BH_4)_2 + 2LiBr$$

铍，铝和一些过渡金属例如钍在生成挥发性硼氢化物上和碱金属不同，这些硼氢化物构成了这些元素最易挥发的化合物。热解时它们分解为氢和非挥发性残渣。电子衍射和红外研究说明它们具有桥联结构。

除 BH_4^- 离子外还有 $B_3H_8^-$，它是用下列反应在 370K 在二甘醇二甲醚中制备的：



$$NaBH_4 + B_2H_6 \longrightarrow NaB_3H_8 + H_2$$

此外还有笼形硼烷阴离子（*closo*＝鸟笼状）的一个重要系列 $B_nH_n^{2-}$($n=6-12$)具有以 B 原子多面体为基础的结构。

$B_{12}H_{12}^{2-}$的盐从下列反应制备能得到好的得率，例如：



$$2NaBH_4 + 5B_2H_6 \longrightarrow Na_2B_{12}H_{12} + 13H_2$$



$$2R_3N + 6B_2H_6 \longrightarrow (R_3NH_2)_2B_{12}H_{12} + 11H_2$$

制备 $B_{10}H_{10}^{2-}$盐的反应为：



$$2R_3N + B_{10}H_{14} \longrightarrow (R_3NH)_2B_{10}H_{10} + H_2$$

$B_{12}H_{12}^{2-}$ 和 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子的结构如图 11.3 和图 11.11 所示。它们的化合物远比其它的 $B_nH_n^{2-}$ 离子的化合物具有更高的热力学稳定性。已经广泛研究这两种离子的反应，在强酸性介质中被 RCO^+，$C_6H_5N_2^+$ 和 Br^+ 等亲电子试剂进攻，产生种种取代产物。

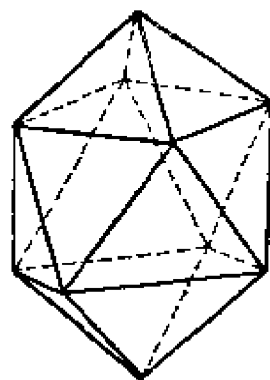


图 11.11. $B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子的结构（在每个顶点的 BH）

$B_{10}H_{10}^{2-}$ 离子在水溶液中能被 Fe^{3+} 氧化得到 $B_{20}H_{18}^{2-}$ 离子，然后它可在液氨中被 Na 还原得到 $B_{20}H_{18}^{4-}$ 离子，$B_{20}H_{18}^{4-}$ 离子带有二个双帽扭棱柱(bicapped antiprisms)，它像 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 那样以硼—硼键相连接。

11.5.4. 硼烷衍生物

11.5.4.1. 碳硼烷

通式为 $B_{n-2}C_2H_n$ 的多面体碳硼烷和笼形硼烷阴离子在结构上是密切相关的。其中研究得最广泛的是二碳笼形十碳硼烷 (dicarbaclosodecaboranes) $B_{10}C_2H_{12}$。1，2-异构体(图 11.2)具有廿面体结构，其中两个 CH 基团取代了 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 离子中相邻的等电子 BH^- 基团(图 11.3)

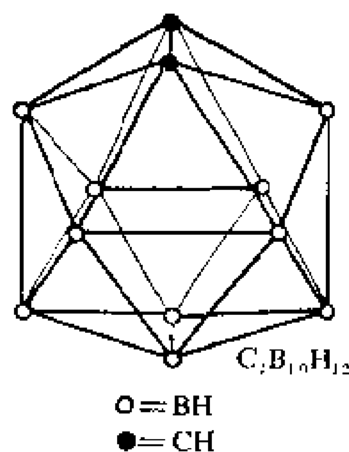
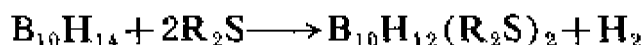
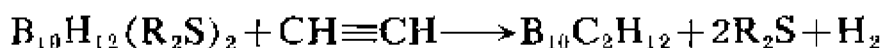


图 11.12. 1，2-二碳笼形十碳硼烷的结构

$B_{10}C_2H_{12}$ 由下列反应制备：



$$B_{10}H_{14}+2R_2S\longrightarrow B_{10}H_{12}(R_2S)_2+H_2$$



$$B_{10}H_{12}(R_2S)_2+CH\equiv CH\longrightarrow B_{10}C_2H_{12}+2R_2S+H_2$$

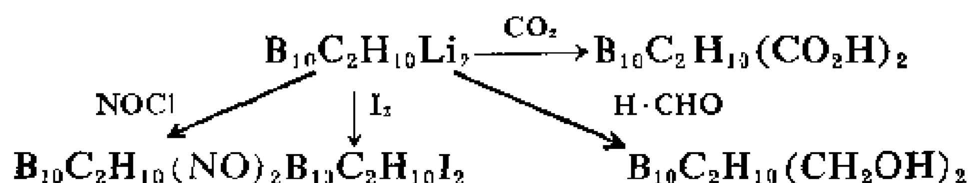
它的烃基衍生物也能同样地由 C_2H_2 以外的炔烃制备：



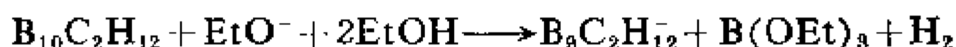
$$R'C\equiv CR''+B_{10}H_{12}(R_2S)_2 \longrightarrow B_{10}H_{10}C_2R'R''+2R_2S+H_2$$

当 1,2-衍生物加热至 700K，它们就平稳地异构化而成为 1,7-衍生物，其中两个碳原子占有的角被一个 BH 角隔开。1,12-异构体，其中两个碳原子正好在相反的角上，这种异构体只有用更激烈的热处理才能得到，同时由于分解作用而有相当损失。

当 1,2-和 1,7-$B_{10}C_2H_{12}$ 是用 C_2H_5Li 处理时，CH 基团上的氢原子是很容易被锂原子所取代。如下所示，这些锂化合物能用来获得其它的衍生物：



其余的笼形碳硼烷较不重要。用在乙醇中的乙氧基离子和 1,2-和 1,7-二碳笼形十碳硼烷作用可制得分子式为 $B_9C_2H_{12}^-$ 的两种窝形碳硼烷(*nido*carborane)阴离子(*nido*＝鸟窝状)。



$$B_{10}C_2H_{12}+EtO^-+2EtOH \longrightarrow B_9C_2H_{12}^-+B(OEt)_3+H_2$$

这些异构体离子(图 11.13) 可认为是从母体碳硼烷衍生而来的，即从母体中去掉 BH^{2+} 单元，留下 $B_9C_2H_{11}^{2-}$ 离子，它捕获质子后生成了 $B_9C_2H_{12}^-$。由于失去廿面体角上的一个原子，因而就产生了一个敞开面；还不知道第 12 个氢是如何结合的，但很可能是极不稳定的。

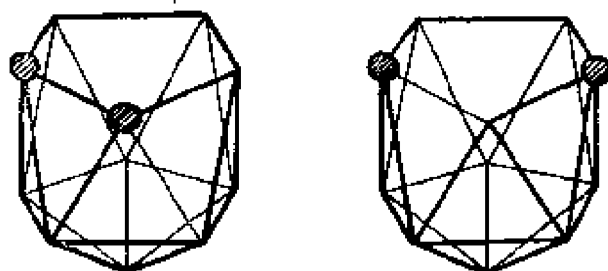
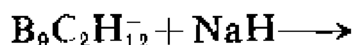


图 11.13. $B_9C_2H_{12}^-$ 离子异构体的结构

(画阴影的圆＝CH)

11.5.4.2. 二碳罐形(Dicarbollide)络合物

霍桑(Hawthorne, 1964)认为一个 $B_9C_2H_{12}^-$ 离子的五角形敞开面和五角形 $C_5H_5^-$ 离子是非常相似的。因而他就试图制备类似二茂基(18.2.5)的过渡金属络合物。他用很强的碱处理 $B_9C_2H_{12}^-$ 离子就生成 $B_9C_2H_{11}^{2-}$ 离子。



$$B_9C_2H_{12}^- + NaH \longrightarrow$$



$$Na^+ + B_9C_2H_{11}^{2-} + H_2$$

发现这些离子容易和某些过渡金属离子,特别是像 Fe^{2+} 和 Co^{3+} 这样的 d^6 离子反应,而得到具有 D_{5d} 对称的结构(图 11.14)。例如 $(B_9C_2H_{11})_2Fe^{2-}$ 和 $(B_9C_2H_{11})_2Co^-$ 离子就叫做二碳罐形络合物; $B_9C_2H_{11}^{2-}$ 的通俗名称二碳罐形离子是从西班牙语 *olla*(=罐子)而来的,因为其形状像罐子。含有一个二碳罐形离子和一个 π 键配位体如 $C_5H_5^-$ 的络合物,例如 $(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(B_9C_2H_{11})^-$ 也已经制得。

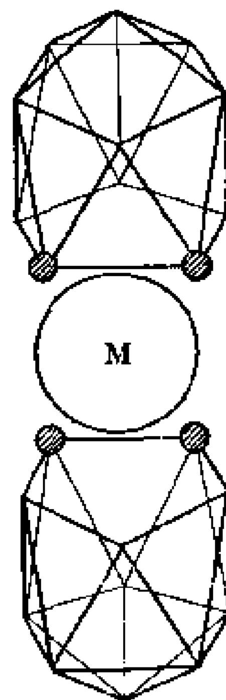
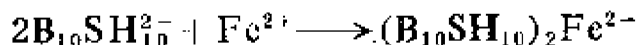


图 11.14. $(B_9C_2H_{11})_2Fe^{2-}$ 和 $(B_9C_2H_{11})_2Co^-$ 离子的夹心结构

另一个窝形碳硼烷阴离子 $B_7C_2H_9^{2-}$ 称为二碳鞋形(dicarbazapide)离子,因为它的形状像鞋子,来自西班牙语 *zapato*(=鞋子),该阴离子和过渡金属离子也能生成络合物。$(B_7C_2H_9)_2Co^-$ 即为一例,其中钴原子位于"鞋口"之间。

11.5.4.3. 含有其它杂原子的硼烷

业已制得少数几种化合物,其骨架上的硼原子被硫原子所取代。硫硼烷离子 $B_{10}SH_{10}^{2-}$ 和过渡金属离子反应,形成和双(二碳罐形物)金属离子相类似的络合物,例如:



$$2B_{10}SH_{10}^{2-} + Fe^{2+} \longrightarrow (B_{10}SH_{10})_2Fe^{2-}$$

分子式为 $B_{10}CPH_{11}$ 的三种碳磷硼烷异构体已经制得。1，2-异构体由下列反应制备：



$$Na_3B_{10}CH_{11}+PCl_3 \longrightarrow 1,2\text{-}B_{10}CPH_{11}+3NaCl$$

像 $B_{10}C_2H_{12}$ 一样，相应的 1,7-和 1,12-异构体能用热处理制备。

11.5.4.4. 氮的衍生物

氨和二硼烷之间的反应取决于一定的条件。在低温下氨过量则生成盐状的二氨合物，$[(NH_3)_2BH_2]^+BH_4^-$，因为和 NH_3 作用有一个不对称分裂(BH_2^+ + BH_4^-)，与此相反和胺反应则生成对称的分裂(BH_3 + BH_3)。单分子 $BH_3 \cdot NH_3$ 确已由卤化铵作用于硼氢化物而制得：



$$NH_4X+MBH_4 \longrightarrow BH_3 \cdot NH_3+H_2+MX$$

在较高温度氨过量时生成氮化硼 BN。可是当氨分子和二硼烷分子比是 2:1 时，就得到挥发性环状硼嗪其得率能达到 45%。在这种化合物中硼原子和氮原子都是 sp^2 价态(三角形)。

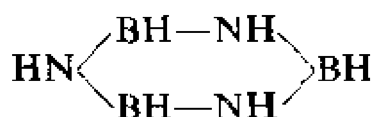


图 11.15. 硼嗪

在三个氮原子上的 2p 孤对电子像在苯环上一样提供了 6 个 π 电子。硼-氮和碳-碳的类似物都是等电子的，这些等电子化合物显示出一定的相似性，因为硼-氮键是不同电负性的原子之间的键，所以具有不对称的电子云，它显然是比较弱的。即使在硼嗪上也是如此，虽然在它上面的键是非定域的。因此硼嗪比苯活泼得多，硼嗪能和卤化氢、甲醇、水和碘代甲烷生成加成化合物：

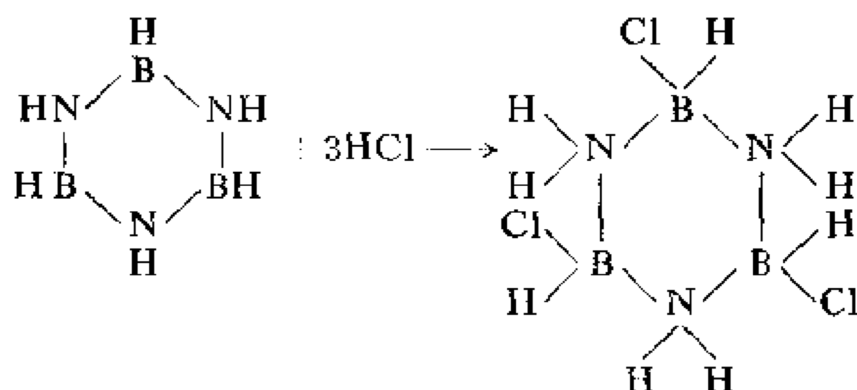


图 11.16. 硼嗪和 HCl 的加成化合物

在 320K 时氯化氢加成化合物失去氢生成对称的三氯硼嗪：

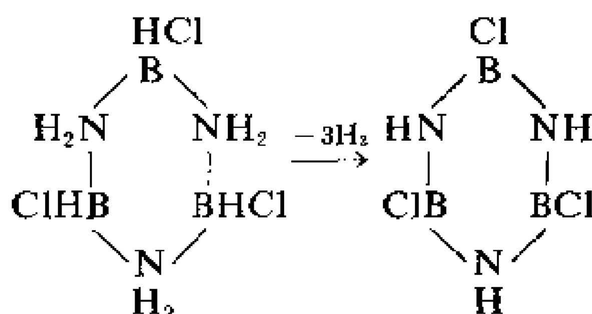


图 11.17. 硼嗪氯化氢的脱氢作用

11.5.4.5. 磷和砷的衍生物

氨基硼化学的发展引起了对膦基-硼和胂基-硼化合物的研究。二硼烷和磷化氢在 163K 反应生成 $B_2H_6 \cdot 2PH_3$，它比二氨合物的稳定性差得多。在 233K 三甲胺从 $B_2H_6 \cdot 2PH_3$ 中定量取代出磷化氢，因而认为 $B_2H_6 \cdot 2PH_3$ 是离子结构 $H_3P^+ \cdot BH_3^-$：



$$B_2H_6 \cdot 2PH_3 + 2Me_3N \longrightarrow 2PH_3 + 2Me_3N \cdot BH_3$$

常温下二硼烷和磷化氢反应缓慢，生成氢和一种近似组成为 $(H_2P \cdot BH_2)_x$ 的不挥发性白色聚合物。二硼烷和砷化氢作用也类似。甲膦和甲胂生成比氢化物更稳定的化合物，有些即使暴露在空气中也能从有机溶剂中重结晶。

11.5.4.6. 氧和硫的衍生物

氧和硫的许多化合物是足够强的电子对给予体，它们和二硼

烷反应就生成甲硼烷加合物。这些加合物中不稳定的固态二甲醚合甲硼烷 $Me_2O^+ \cdot BH_3^-$ 是大家所熟知的，它主要用于二硼烷的净化。

11.6. 碳，硅，锗和锡的氢化物

没有一个元素能象碳那样生成多种多样的氢化物。除了许许多多已知的烷烃 C_nH_{2n+2} 以外，还有为数更多的为异构现象所预言而至今尚未分离出来。例如，能以分子式 $C_{25}H_{52}$ 表示的就有超过三千六百万个异构体。在这个数目上还可加上数目更多的可能存在的不饱和烃。

硅和锗的氢化物热稳定性比碳氢化物要差，但和烷烃类似的化合物已经制得，其中每个分子所含的 Si 原子或 Ge 原子可达到十个。对于包含有四个或四个以上 Si 原子或 Ge 原子的同系物而言，这些硅烷或锗烷可能存在具有支链的异构体。它们的存在已由高级硅烷和锗烷的气相色谱所证明。许多异构体在 n. m. r. 谱上已能鉴别。

在一密闭低压系统内，当将硅化镁滴加到稀盐酸中就得到包含所有硅烷的混合物。把硅化镁加到溴化铵在液氨的溶液中，则产生得率很高的相当纯的甲硅烷，在液氨中铵盐起强酸作用。纯粹气态的甲硅烷是从氢化铝锂和四氯化硅的作用制得的：



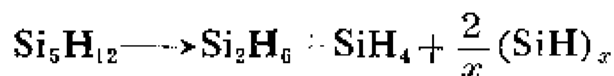
$$LiAlH_4 + SiCl_4 \longrightarrow LiCl + AlCl_3 + SiH_4$$

使甲硅烷气体循环通过无声放电，就能转变成高级硅烷的混合物。硅烷的同系物在物理性质的递变（表 11.2）上和烷烃相似。

表 11.2 低级硅烷的 *m. p.* 和 *b. p.*

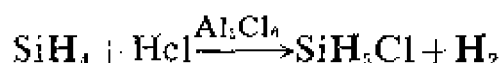
	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	$n\text{-}Si_4H_{10}$
m. p./K	88	141	156	189
b. p./K	161	259	328	380

硅烷的热稳定性比相应的烷烃要低得多。高级硅烷适当加热就分解成低级硅烷和固态不饱和氢化物。



$$Si_5H_{12} \longrightarrow Si_2H_6 + SiH_4 + \frac{2}{x}(SiH)_x$$

770K 以上，则完全分解成单质。硅烷在空气中会自燃和爆炸，pH 小于 7 时不水解，但当水中含有微量碱时水解进行得迅速而完全。硅烷有强烈的还原性，能使高锰酸盐还原成二氧化锰，使汞(II)离子还原成汞(I)离子和汞。和烷烃不同，硅烷和氢卤酸(除氢氟酸以外)在相应的卤化铝存在下温热时能发生取代反应，例如：



$$SiH_4 + HCl \xrightarrow{Al_2Cl_6} SiH_3Cl + H_2$$

第 IV 族中 M-H 键的平均键能是：

E(C—H)=416 kJ·mol^{-1}　　E(Si—H)=293 kJ·mol^{-1}

E(Ge—H)=289 kJ·mol^{-1}　　E(Sn—H)=251 kJ·mol^{-1}

11.6.1. 甲硅烷基和甲硅烷基化合物

由于硅的电负性(1.74)比碳(2.50)小，甲硅烷基 SiH_3 接受电子的能力就应比甲基小。假使硅原子没有空的 d 轨道来形成 π 键，那么就应该是如此。有实验证明的理论指出：当第 V、VI 或 VII 族元素的一个原子已经以 σ 键和硅原子相连接时，硅原子上一个空的 dπ 轨道和上述各族元素原子上的一个 pπ 轨道还应发生重叠。一般说来，接受体原子的电负性愈大，π 键就愈强，但硅原子吸引电子的能力通常比根据其公认的电负性所应有的能力更强。硅原子上的这种键合在碳原子上是不能产生的，因为碳的 d 轨道(3d)能量太高，以致对键合不能有明显的贡献。这一事实也很好地说明了 C—H 键较强而 Si—H 键则较弱。

这点被甲硅烷基卤化物所说明，甲硅烷基卤化物的性质，由于一个硅一硅键的存在受到很大的影响。甲硅烷的氯化物、溴化物和碘化物的制备如上所述；其氟化物则是用氯化物作用于氟化锑

得到:



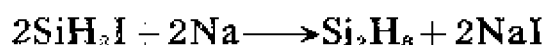
$$3SiH_3Cl+SbF_3\longrightarrow 3SiH_3F+SbCl_3$$

室温时,其碘化物是液体,其余都是气体。意外的是只有溴化物在空气中能自燃。氟化物和水反应没有记载;其余的卤化物遇水立即水解成二甲硅醚,它是一种无色气体:



$$2SiH_3X+H_2O\longrightarrow (SiH_3)_2O+2HX$$

另一方面,这些卤化物在碱的水溶液中完全水解,生成氢气和硅酸盐。甲硅碘化物和钠产生伍兹(Wurtz)型反应,这是生成二硅烷的一种有效途径:



$$2SiH_3I+2Na\longrightarrow Si_2H_6+2NaI$$

甲硅氯化物和氨能生成胺,其中最稳定的是液态三甲硅烷基胺,它在空气中能自燃,遇水剧烈分解生成二氧化硅、氨和氢。甲硅碘化物用银盐可以转变成几种另外的甲硅烷基化合物。



$$SiH_3I\longrightarrow (SiH_3)_2Se\longrightarrow SiH_3Br\longrightarrow SiH_3Cl\longrightarrow SiH_3NC$$
$$\longrightarrow SiH_3NCS\longrightarrow SiH_3NCO\longrightarrow (SiH_3)_2O\longrightarrow SiH_3F$$

这一次序说明,用适当的银盐可使该系列中位于前面的化合物转变成位于其后面的化合物,然而并不是所有这系列的变化都已经过试验。

通常,甲硅烷基化合物与其甲基同类物的不同点,在于前者更易起反应,在这些反应中仍保持基团的本性。例如,甲硅卤化物遇水立即就转化成二甲硅醚,而且和银盐迅速反应。其反应活泼性的主要原因是:

(i) 硅原子的配位数容易从4升到6;

(ii) 由于硅原子较大,因而受试剂进攻的弱点也较大;

(iii) $Si^+—H^-$键明显的极性(C—H键几乎不存在极性)使它对于亲核试剂有更大的反应活泼性。

这三个因素也有利于络合物的形成。

11.6.2. 锗烷和锡烷

锗的氢化物的制法与制备硼烷和硅烷的方法相似。甲锗烷，乙锗烷和丙锗烷的混合物是从稀盐酸和锗化镁作用所生成的。用氢化铝锂醚溶液还原四氯化锗可以很方便地制得甲锗烷。Ge_2H_6 到 $Ge_{10}H_{22}$ 的锗烷已在 50kPa 下，使甲锗烷循环通过 195K 的臭氧放电管制得。

锗烷在低温时比硅烷更易分解，但是不易燃烧更不易水解；即使 30% 苛性碱溶液也不能使甲锗烷反应。卤化作用对锗烷的影响和硅烷相同。当锗化钙 Ca_2Ge 用酸处理时就得到一种无定形的黄色聚合物 $(GeH_2)_x$。它在 390—490K 间分解，产物中有三种挥发性锗烷。

表 11.3 低级锗烷的熔点和沸点

	m.p./K	*b.p.*/K
甲锗烷 GeH_4	108	183
乙锗烷 Ge_2H_6	164	302
丙锗烷 Ge_3H_8	167	383

锡能形成气态氢化物 SnH_4。最好的制法是用氢化铝锂醚溶液还原氯化锡(IV)。室温下锡烷分解成锡和氢，但是 15% 苛性钠溶液也不能使它水解。这种氢化物是原子氢作用于金属锡所生成的。

铅的氢化物的存在是相当可疑的；当金属铅用原子氢处理肯定没有出现痕量铅的氢化物。

11.7. VB 族元素的氢化物

11.7.1. 氨

实验室中是用铵盐和碱加热以制备氨：



$$2NH_4^+ + CaO \longrightarrow Ca^{2+} + 2NH_3 + H_2O$$

或者是用水处理氮化物:



$$Mg_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

工业上制备氨是将氮和氢在～750K 和 20—100MPa 通过一种铁催化剂:



$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3 \qquad \Delta H = -92kJ \cdot mol^{-1}$$

因为上述反应是放热反应，温度愈高对平衡愈不利；而在 750K 以下反应速度又太慢。在哈伯(Haber)法中操作压力为 30MPa 转化率为 10—14%，克劳特(Claude)法操作压力为 90MPa 转化率为 40%。从混合气体中分离氨，余下的氮和氢的混合物再循环通过转化器。

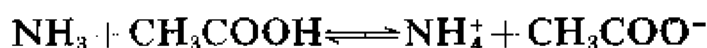
红外和微波研究已证明氨分子是三角锥体，H—N—H 角～107°。这是因为氮原子周围的价电子可近似地用 sp^3 杂化轨道描述，其中一个轨道包含两个电子(孤对电子)另外三个轨道是单占有的。这些轨道和三个氢原子的 $1s$ 轨道相重叠，应该有三个分子轨道(成正四面体夹角 109.5°)，但是，它并不是严格的 sp^3 杂化。孤对电子轨道比另外的轨道对电子斥力更大，因而迫使这些键更互相接近，它们间的夹角就减小到 107°。

氨晶体具有近似的面心立方晶格，孤对电子被用来与三个其他的分子形成氢键。气态分子显示出的自由倒转在固态时并不发生，这已为红外光谱所证明。

氨与水和氟化氢相似，液态时为缔合状态。这从它的熔点、沸点、潜热和表面张力与磷化氢(膦)和砷化氢(胂)的相应数据对比就很清楚。缔合作用是由于液氨中存在氢键，而液态的磷化氢和砷化氢则不存在氢键。

液氨有很大的偶极矩(1.49D)，是一种离子化溶剂。由于具有孤对电子，所以氨分子是一个强的质子接受体，液氨促使弱酸容易

电离；醋酸在液氨中象无机酸在水中一样几乎完全电离：



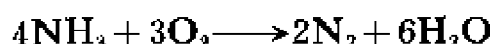
$$NH_3+CH_3COOH \rightleftharpoons NH_4^++CH_3COO^-$$

表 11.4 VB 族元素的氢化物的熔点和沸点

	m.p./K	*b.p.*/K
氨 NH_3	195	240
膦化氢 PH_3	141	184
砷化氢 AsH_3	157	211
锑化氢 SbH_3	185	256
联氨 N_2H_4	275	386
联膦 P_2H_4	174	325

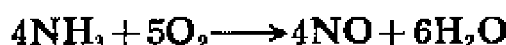
液氨能溶解许多活泼金属(Na, Ca)生成蓝色溶液，其中有溶剂化金属离子和溶剂化电子。溶液相当稳定但具有强还原性。

气态氨在氧中以低温火焰燃烧则生成氮和水：



$$4NH_3+3O_2 \longrightarrow 2N_2+6H_2O$$

约 1050K 时，在铂催化剂上，氨和空气很快反应生成一氧化氮和水：



$$4NH_3+5O_2 \longrightarrow 4NO+6H_2O$$

当氨和空气通过一个热的铂网时，这个反应就是合成硝酸的第一步。生成的 NO 当冷却时，被存在的过量的空气氧化为 NO_2。最后依次和水以及空气中的氧反应生成硝酸溶液：



$$3NO_2+H_2O \longrightarrow 2HNO_3+NO$$



$$2NO+O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

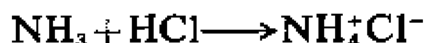
氨极易溶于水；氨分子部分水合，部分转变成铵离子：



$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^++OH^- \qquad K_b=1.8\times10^{-5}$$

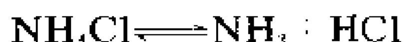
在这些物质的水溶液中氢氧化铵的生成是非常不可能的。

氨气和酸反应就生成含有四面体 NH_4^+ 离子的铵盐：



$$NH_3+HCl \longrightarrow NH_4^+Cl^-$$

加热时卤化铵离解；一些含氧酸的盐则分解：



$$NH_4Cl \rightleftharpoons NH_3 + HCl$$

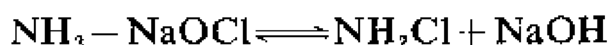


$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2H_2O$$

铵盐通常都是水溶性的。这方面它们和钾盐以及铷盐相似，NH_4^+离子和Rb^+离子大概是同样大小。要不是其中的氢键能影响结构(26. 3.1)，铵盐和钾盐会是同构造的。

11. 7. 2. 联氨

联氨（或肼）仍是在氨水大为过量时，用次氯酸钠氧化氨水来制备（拉舒希 Raschig, 1907)的，这时有两个反应发生：

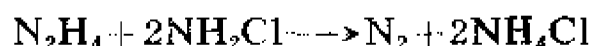


$$NH_3 + NaOCl \rightleftharpoons NH_2Cl + NaOH$$



$$2NH_3 + NH_2Cl \rightleftharpoons NH_2 \cdot NH_2 + NH_4Cl$$

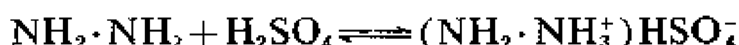
反应物在低温下混合，再迅速加热以加速氯胺和氨的反应。用动物胶或明胶以加速这个慢反应同时抑制下列副反应：



$$N_2H_4 + 2NH_2Cl \longrightarrow N_2 + 2NH_4Cl$$

动物胶是用以螯合像Cu^{2+}这样的一些金属离子，这些离子能催化副反应。联氨在工业上都是以水合物的形式分离。

无水联氨的制备，是将硫酸和乙醇加到联氨水合物的热溶液中。冷却时就析出联氨硫酸盐的晶体：



$$NH_2 \cdot NH_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons (NH_2 \cdot NH_3^+)HSO_4^-$$

用浓 NaOH 蒸馏就得到无水联氨，*b. p.* 386.5K，它对热稳定，但反应活泼性很大，在空气中能燃烧。

联氨能形成一种一水合物$N_2H_4 \cdot H_2O$，是一个弱碱。镜阳离子$N_2H_6^{2+}$的存在已在$N_2H_6(SbCl_6)_2$和$N_2H_6(BF_4)_2$化合物中得到进一步证实。这个碱和它的盐二者都是强还原剂，能使碘酸盐转变成碘化物，铁(III)盐转变成铁(II)，并使金(III)盐转变成胶状金。

联氨和氨的关系象过氧化氢和水一样。单分子蒸气的拉曼光

谱和高偶极矩(1.83D)证明联氨分子和过氧化氢相似。象过氧化氢中的氢氧基(—OH)一样，联氨中的NH_2—基也不能自由转动。

联氨分子在固态(*m.p.* 275K)时，相互间看来是以氢键结合，排列成锯齿状链。

无水联氨在干燥氧中自燃，容易和卤素反应：



$$2I_2 + N_2H_4 \longrightarrow 4HI + N_2$$

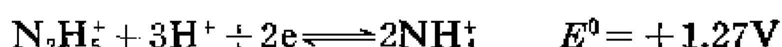
无水联氨能从氯化铵中游离出氨，当加热时发生分解：



$$3N_2H_4 \longrightarrow N_2 + 4NH_3$$

无水液态联氨是硫，硒，磷和砷的一种好溶剂。

联氨的水溶液，象过氧化氢的水溶液一样，既呈氧化性又呈还原性。在酸中其氧化还原电位很高，联氨在酸中可认为是一种强氧化剂：



$$N_2H_5^+ + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons 2NH_4^+ \qquad E^0 = +1.27V$$

然而，对所有还原剂除最强还原剂例如 Ti^{3+} 以外，反应都较慢。联氨在酸或碱中易被氧化；反应很复杂，最常见的产物是氮：



$$N_2 + 5H^+ + 4e \longrightarrow N_2H_5^+ \qquad E^0 = -0.23V$$



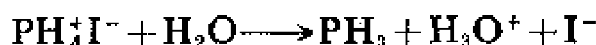
$$N_2 + 4H_2O + 4e \longrightarrow N_2H_4 + 4OH^- \qquad E^0 = -1.15V$$

对于定量转变为氮所需要的四个电子的变化只有在一定的 pH 值、浓度和温度范围内才能发生。氯，溴，碘和碘酸盐在 pH 约为 7 时能使这个反应定量进行。已溶解的分子氧通过一系列步骤把联氨水溶液氧化成氮。所以联氨是锅炉用水中的一种有效去氧剂。几种金属离子，特别是铜，对该反应有催化作用。

11.7.3. 磷化氢

磷化氢象氨一样，是三角锥结构∠H—P—H=93°(比较 NH_3, 107°)溶解度比氨小得多，是比氨弱得多的碱，但它是一种更强的还原剂。鏻盐明显地比铵盐更不稳定。加热时和铵盐一样离解，PH_4Cl 在 200K 是稳定的，在～220K 就完全分解，对于 PH_4Br

和 PH_4I, 相应的温度分别为～220K、270K 和 270K，350K。对应铵盐的相应温度也呈现同样的顺序，但温度范围为 500～650K。性能的不同是由于磷的电负性较低（2.06 和氮 3.07 相比）也由于𬭸离子容易被水分解：



$$PH_4^+I^- + H_2O \longrightarrow PH_3 + H_3O^+ + I^-$$

磷化氢的烷基和芳基取代物在结构上与胺相似，但极易燃烧。季𬭸碱象相应的氮的化合物一样，能非常强烈地电离。

不稳定的无色液体联膦 P_2H_4（*m. p.* 174K、*b. p.* 324.7K）是磷化物（Ca_3P_2）水解的次要副产物，其主要产物是磷化氢；用冻析的方法可以使联膦和磷化氢分开。联膦和联氨不同之处是它没有碱性。由于它的孤对电子简直不起作用，致使它在水中不溶解，因而丝毫没有一点碱的性质。但是它容易氧化，是一个强还原剂，具有同样的结构，这方面又象联氨。二者的相似性仅止于此。联膦对光和热敏感而生成磷化氢和磷：

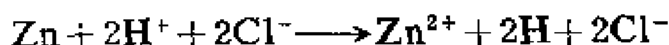


$$6P_2H_4 \longrightarrow 8PH_3 + P_4$$

游离磷吸附一些磷化氢就形成聚合物$(P_2H_4)_x$。这黄色固体是无嗅的，也不溶于冷的稀盐酸，但能被水分解生成氢和亚磷酸。

11. 7. 4. 第 V 族元素的其它氢化物

象磷化氢一样，砷和锑的三氢化物也不能由单质和分子氢直接化合而成。通常是用原子氢来还原砷和锑的化合物制得，原子氢则产生在浸于稀盐酸的锌表面上。



$$Zn + 2H^+ + 2Cl^- \longrightarrow Zn^{2+} + 2H + 2Cl^-$$

砷和锑的三氢化物都是强还原剂，没有碱的性质，受热易分解；砷化氢在 500K 开始分解。

磷，砷和锑均易与原子氢起化学作用，生成相应的三氢化物。已证明用这样的方法不能得到铋的氢化物。

11.8. ⅥB 族元素的氢化物

水蒸气、硫化氢和硒化氢中的键角分别为 104.5°，92.3° 和 90°。粗略地说可以应用四面体 sp^3 杂化轨道很好地描述“准备反应”的氧原子，其中两个轨道是双占有同时有两个轨道单占有，水分子是由氧的每一个单占有轨道和氢的一个 s 轨道重叠而成。硫以及其它的元素的电负性比氧低得多，因而所发生的杂化作用较小，最后的形式则取决于各种因素。氧或许是采取对称构型(四面体)，因为按这种方式能较好地“吸入”氢的电子，更接近每个杂化轨道有两个电子的条件。

随分子量增加第 Ⅵ 族元素氢化物的酸强度也明显增加，它们的水溶液的近似 p*K*a 值列在表 11.5 中。这主要由于离解能依次降低；与此相反，溶剂化能和电子亲合能则依次增加。从水到碲化氢偶极矩减小，因此，它们的酸强度和电负性之间并没有联系。

表 11.5　Ⅵ 族氢化物的第一p*K*a 值

H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
14.0	7.0	3.8	2.6

11.8.1. 水

全部生物化学、地球化学的许多方面和普通化学的大量内容都依赖于水的独特性质。冰在 90K 时其中原子有一种严密的排列，氧是用 sp^3 杂化轨道和四个氢原子形成四面体配位，两个氢原子比较接近(100pm)另外两个则较远(176pm)。这导致了非常开阔的纤维锌矿型结构，氧原子间距离为 276pm，氢原子位于这一距离三分之一的点上。这就是冰的密度比水小的原因。

冰中的氢键随温度上升逐渐遭到破坏，也就增大了水单元的运动自由度，但仍保留着足够开阔的结构，在 273K 熔化的冰的密

度比 273K 的水的密度要小，在 273K 时的液体仍保持着固体的一些开阔结构的特性。将液体温热时其密度由于以下原因受到影响：(a)氢键被拆散引起更紧密堆集的结构，(b)热膨胀。在 277K 时两者正好平衡，水也达到它最大的密度。277K 以上热膨胀起主要作用，一直到沸点时水的密度继续下降，但在 323K 时大约还保留着一半氢键，即使是沸腾的水也保留了一些氢键。

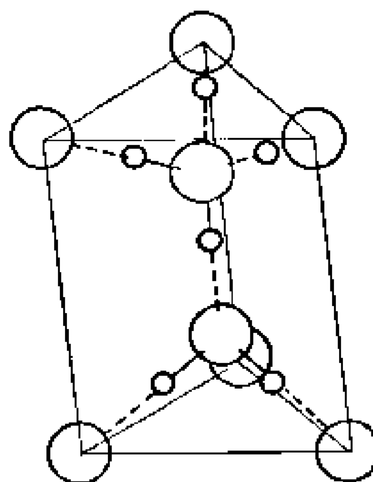
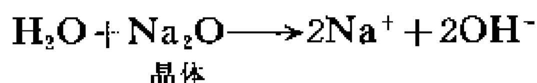
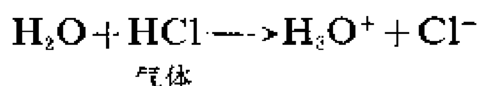


图 11.18. 冰的纤维锌矿型结构

水是所有溶剂中最值得注意的，它具有很高的电容率(在 298K 时为 78)，有相当大的偶极矩(1.85D)、是两性物质。水有时作为一种离子化介质，它既可当作质子给予体又可作为质子接受体，因而能促进碱或酸的电离作用：



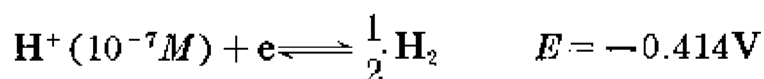
$$\underset{\text{晶体}}{H_2O + Na_2O} \longrightarrow 2Na^+ + 2OH^-$$



$$\underset{\text{气体}}{H_2O + HCl} \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

因为水分子是偶极分子，它们群集在正离子和负离子周围，这些水化层大大降低了相反电荷离子间的吸引力，因而也降低了它们重新结合的趋势。

由于水既能氧化又能还原，这就进一步增加了水在化学上多方面的用途。纯水在 298K 存在下列平衡：

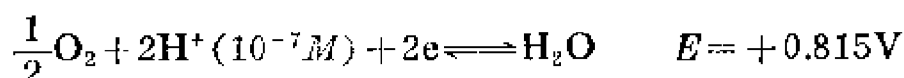


$$H^+(10^{-7}M) + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 \qquad E = -0.414V$$

水与氧化还原电位比它更负的还原剂作用则生成氢，但当氢的超电压高时，这过程就很慢。如在纯水中锌 ($E^0Zn^{2+}/Zn = -0.763$)

是钝态的，然而它从稀酸中放出氢，这里的E，H^+/H_2更接近于零。

水的还原作用归结为下列方程式：



$$\frac{1}{2}O_2+2H^+(10^{-7}M)+2e \rightleftharpoons H_2O \qquad E=+0.815V$$

因此，只有在强氧化剂作用下才能释出氧。当OH^-离子浓度增加时，氧化还原电位就降低，故碱性溶液比纯水更易被氧化。

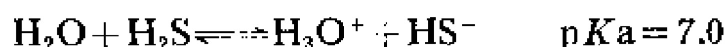
11.8.2. 硫化氢

和水相反，硫化氢不能形成氢键，其固体为密堆集，液体密度与温度有正常依赖关系。这个气体在空气中燃烧，火焰内部有相当量分解，因而在一个冷的表面能沉积出硫，同时火焰外沿则完全燃烧。在氧化铁(III)表面用空气能使H_2S催化氧化而释出全部硫：

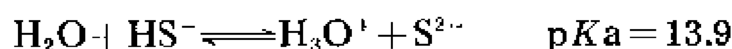


$$H_2S+\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O+S$$

硫化氢尚溶于水，在水中为弱的二元酸：



$$H_2O+H_2S \rightleftharpoons H_3O^++HS^- \qquad pKa=7.0$$

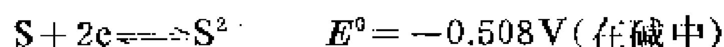


$$H_2O+HS^- \rightleftharpoons H_3O^++S^{2-} \qquad pKa=13.9$$

硫化氢像二氧化碳、二氧化硫和氨一样能从沸水中完全逸出。通常它作为一种还原剂而析出硫，但在强氧化剂例如浓硝酸中，硫可以转化成SO_2或SO_3，或它们的衍生物。



$$S+2H^++2e \rightleftharpoons H_2S \qquad E^0=+0.141V\text{(在酸中)}$$



$$S+2e \rightleftharpoons S^{2-} \qquad E^0=-0.508V\text{(在碱中)}$$

硫也能形成黄色的液态氢化物H_2S_x，其中$x=2-6$。将硫溶于Na_2S溶液，在263K时将该多硫化物溶液倾入浓HCl中，把分离出的黄色油状物分馏，就能制备H_2S_2和H_2S_3。较高级硫化物混合物也叫硫烷，可用低级的硫(22.5)的氯化物和H_2S水溶液作

用制得:



$$S_2Cl_2 + 2H_2S \longrightarrow 2HCl + H_2S_{x+2}$$

所有这类溶体都易分解成H_2S和硫。它们能溶于象苯和氯仿之类的溶剂中。其结构中含有硫原子链。



11.8.3. 硒化氢和碲化氢

硒化氢系用水分解硒化铝而制得，其热稳定性比相应的硫化物更差:



$$Al_2Se_3 + 3H_2O \longrightarrow 3H_2Se + Al_2O_3(\text{水合的})$$

潮湿的氧缓慢地将H_2Se氧化成硒。碲的相应化合物在室温时迅速分解且更易被氧化。H_2Se和H_2Te都具有强的还原性，当H_2Se通入重金属阳离子的溶液时，除生成硒化物以外还得到游离硒。没有多硒化氢或多碲化氢，鉴于Se—Se和Te—Te键以及这些元素和氢之间的键较弱，也不能预期有这些化合物存在。第VI族(表11.6)元素简单氢化物的ΔH_f^0由上而下明显地增加就是上述最后一点的例证。ΔH_f^0的这种递增在第IV、V和VII族元素的共价氢化物中也可以看到。

表11.6 VI族元素氢化物的生成焓

	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
ΔH_f/kJ·mol^{-1}	−286	−20	+86	+154

硒和碲的氢化物，象锡和锑的氢化物一样，是强烈吸热的，这可能由于氢分子具有高的离解能以及氢原子的电负性较小所致。

11.9. VII B族元素的氢化物

象在前两族元素中已经发现的情况一样，由于有缔合作用，第VII族第一个元素的氢化物的沸点也显著地高。

氯化氢和氟化氢的沸点相比，出现明显的降低，其后氢化物的沸点就随分子量增加而升高(图 11.19)

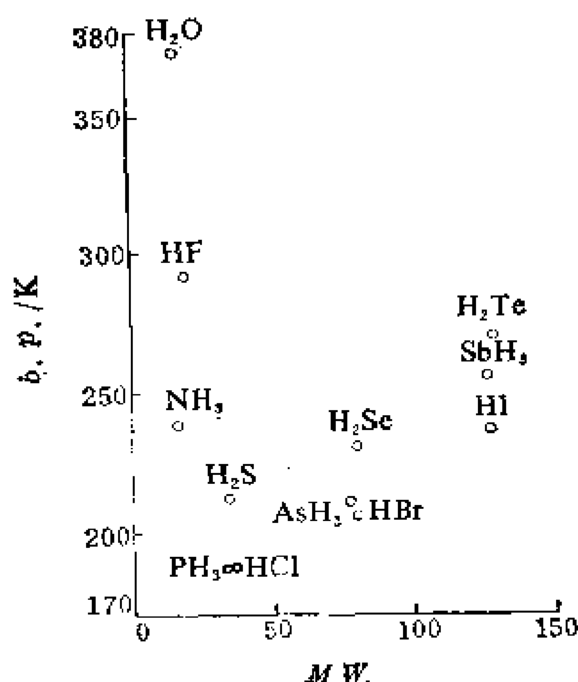


图 11.19. V、VI 和 VII 族元素的氢化物的沸点和分子量的关系

氟化氢以很强的氢键相结合；沸点时它的气化熵很高($104J \cdot K^{-1}mol^{-1}$)，但不及水的气化熵高($109J \cdot K^{-1}mol^{-1}$)。固体氟化氢含有曲折的链(图 11.20)。氢和氟形成的氢键，虽然是已知氢键中最强的，但明显地比一个典型的σ共价键 $290kJ \cdot mol^{-1}$ 要弱。

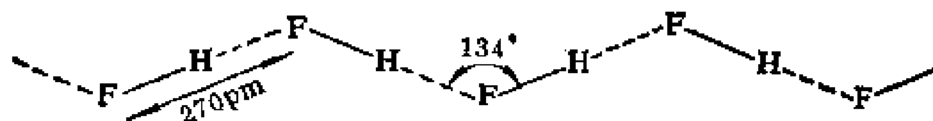
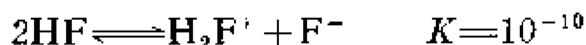


图 11.20. 固态氟化氢的链状结构

氢氟酸系用 H_2SO_4 处理 CaF_2 制得。其余的氟化物的制备都以 HF 为主要原料。虽然氢氟酸能腐蚀玻璃，但它能保存于铜制或蒙乃尔(Monel)容器中，或保存于某些氟碳聚合物如聚四氟乙

烯(PTFE)的容器中。氢氟酸是有机和无机化合物的一种有效溶剂。其质子自递作用为:



$$2HF \rightleftharpoons H_2F^+ + F^- \qquad K=10^{-10}$$

HF与HCl、HBr和HI不同，在水溶液中只微弱电离(表11.7)。

表 11.7 VIIB族元素氢化物的性质

	HF	HCl	HBr	HI
$b.p./K$	292	188	206	238
$\Delta H_f/kJ \cdot mol^{-1}$	−271	−92	−36	+26
$D(H-X)/kJ \cdot mol^{-1}$	565	431	368	297
pKa	3	−6	−8	−9

气态HCl最方便的制法是用H_2SO_4和一种氯化物作用:



$$H_2SO_4 + Cl^- \longrightarrow HSO_4^- + HCl$$

但对于HBr和HI，比较好的方法是在铂催化剂上由单质直接化合制得。

由氟化氢到碘化氢其离子性降低很明显，这是由于成键电子分布的对称性增加。乍看起来，H—X键是一种简单的键，是由氢的1s和卤素的p_x原子轨道组合而成。

$$\psi = a\psi(H:1s) + b\psi(Cl:3p_x)$$

在这种类型的分子轨道中，b/a常超过1，而氟的比率比碘大得多，表示在相应的氢化物中，电子云“偏向”氟比偏向碘的程度要大得多。

这种简单描述是不适当的，因为在卤素原子上也存在一些sp杂化，一个杂化轨道参加键合，另一个指向卤素后面，并含有一对孤对电子；孤对电子在决定卤化氢的偶极矩中起重大作用。

MO系数a和b之间不同，表明在每一例子中的离子特性；氯化氢的偶极矩为1.03D。它的红外吸收光谱得出键长126pm，这

样，假如分子是完全离子性的(即 H^+Cl^-)，μ 值应是 6.05D。事实上，在游离分子中主要是共价键。如果极化程度以 1.03/6.05＝0.169 来量度，可以说在 HCl 中的键大约为 83% 共价性。在这基础上，碘化氢应为 95% 共价性，相应的极化率是 0.05。

卤化氢在水中的离解，是通过在水分子上一对孤对电子接近卤化氢中的氢原子，造成分子轨道向卤素收缩，因而允许水分子获得游离质子，致使氢—卤素键破裂：



$$H_2O + HCl \dashrightarrow H_2O\cdots H^+Cl^- \longrightarrow H_3O^+Cl^-$$

这过程需要的能量是由水合 H^+ 离子和卤素离子的生成焓所供给。从氟化氢到碘化氢酸性增加，几乎完全是由于氢—卤素键的强度降低所引起的。因为其余的焓和熵大部分自身抵销。

238K 时，X 射线衍射证明，由 HCl 在低温时形成的一水合物为 $H_3O^+Cl^-$，每一氢原子是用氢键和最邻近的氯原子结合。氢键 OH…Cl 的键长为 295pm。

进修读物

K. M. Mackay, Hydrogen compounds of the metallic elements, Spon. London, 1966.

E. Wiberg and E. Amberger, Hydrides, Elsevier, Amsterdant,1971.

G. G. Libowitz, The solid-state chemistry of binary metal hydrides, Benjamin, New York, 1965.

W. N. Lipscomb, Boron Hydrides, Benjamin, New York, 1963.

E. L. Muetterties and W. H. Knoth, Polyhedral boranes, Marcel Dekker, New York, 1968.

R. N. Grimes, Carboranes, Academic Press, New York, 1970.

M. F. Hawthorne, Carborane Chemistry, Accounts Chem. Res., 1 (1968) 281, 6 (1973) 118.

K. Wade, Electron deficient compounds, Nelson, London. 1971.

F. G. A. Stone, Hydrogen compounds of the Group IV elements,

Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
F. Franks (Ed.), Water. A comprehensive treatise, 4 vols., Plenum Press, New York. 1973.
R. A. Horne (Ed.). Water and aqueous solutions, Wiley-Interscience, New York, 1972.
W. M. Mueller, J. P. Blackledge and G. C. Libowitz, Metal hydrides, Academic Press, New York, 1968.
D. J. G. Ives and T. H. Lemon, Structure and properties of water, RIC Reviews, 1 (1968) 62.
J. N. Murrell, The hydrogen bond, Chem. Brit., 5 (1969) 107.
B. L. Shaw, Inorganic hydrides, Pergamon, Oxford, 1967.

第十二章　希有气体(0族)

12.1. 元　　素

氦、氖、氩、氪、氙和氡构成周期表的0族。前五种是莱姆塞(Ramsay)和他的同事分离得到的(1894～98)；氡是在镭的蜕变产物中发现的(1900)。除氦($1s^2$)以外它们的原子都有ns^2np^6基态；因而不可能形成双原子分子(4.1.1.1)。这些气体是单原子分子，Cp/Cv比率都近于5/3，这是理想单原子气体的理论值。本族元素的电离能高(图3.16)，所形成的化合物只限于三个最重的元素的少数氟和氧的衍生物。以前这些元素叫惰性气体，但自1962年发现氙的氟化物以后，称它们为希有气体①更为合适。

表12.1　希有气体原子的性质

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Z	2	10	18	36	54	86
$I(1)/MJ\cdot mol^{-1}$	2.36	2.07	1.51	1.34	1.17	1.03
范德华半径/pm	120	160	190	200	220	

由于分子间力完全是色散力(4.1.10)希有气体分子间的相互作用很小，故这些气体难液化。因此单质的$b.p.$和极化率要比具有相似摩尔质量的化合物低得多，在这些化合物中电子排列的对称性较差，所以产生了极化力。氖($M=0.020kg\cdot mol^{-1}$)的$b.p.$比甲烷($M=0.016kg\cdot mol^{-1}$)低65K。氙($M=0.131kg\cdot mol^{-1}$)的极

① 惰性气体(inert gas)希有气体(noble gas)

化率(5.3.7.2)是 $4.5\times10^{-40}F\cdot m^2$ 而 $Br_2(M=0.160kg\cdot mol^{-1})$的极化率几乎是 Xe 的十倍：$\alpha_{Br_2}=4.20\times10^{-39}Fm^2$。在 40K 以上氦的焦耳-汤姆生(Joule-Thomson)系数为负值——自发膨胀使气体变热，故用控制膨胀使气体液化之前需进行预冷。所有稀有气体有一个显著特性就是液态存在的温度范围狭窄(表 12.2)。氦固化以前必须压缩。

表 12.2　稀有气体的物理性质

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$m.p./K$	0.9*	24	84	116	161	202
$b.p./K$	4.2	27	87	120	166	211
$\Delta H_{vap}/kJ\cdot mol^{-1}$	0.08	1.8	6.7	9.6	13.6	18.0

* 在 2.6MPa

氦 II

当氦-4 在压力 10^2kPa(λ 点)冷至 2.18K 时，就得到明显的液体氦 II，它具有下列性质：

(i) 非常高的传热性——室温时为铜的600 倍；

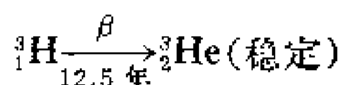
(ii) 非常低的粘度——约为氢气的千分之一；

(iii) 能涌上容器表面。

液氦 II 只能由 $^4_2$He 产生，不能从 $^3_2$He 得到。

12.2. 氦

放射性蜕变中放出的 α 粒子得到电子就形成氦-4 原子。所以氦是和含有 α 发射体的矿物一起存在的；含铀的沥青铀矿和含钍的独居石即属此例。氦-3 是一个稳定的核素，但只占地球上氦的 1.4×10^{-3}%；它是氚的放射性产物，而氚则是宇宙射线作用于重氢(10.5)的产物：



$$^{3}_{1}H \xrightarrow[12.5\text{年}]{\beta} {}^{3}_{2}He(\text{稳定})$$

氦-5 和氦-6 是半衰期短的放射性核素。

氦在地球上要比在大行星或恒星(2.12) 上少得多。这是由于氦的分子运动速度高和有效的平均自由路程大，使它易于从有相当的丰度氦的高层大气中逸出，因为在这样的高度地心引力较弱。氦主要来源是在美国南部发现的天然气(可达 8% He)，所含的其他气体，主要是碳氢化合物，可用液化法使它们与氦分离。氦能通过热的薄壁石英毛细管扩散，利用这种能力已把它从大气中分离出来。

12.3. 从空气中分离希有气体

非放射性希有气体都存在于大气中。在海平面上它们的体积百分率为：Ar 0.93%，Ne 1.8×10^{-3}%，He 5.2×10^{-4}%，Kr 1.1×10^{-4}%，Xe 9×10^{-6}%。

液态空气大致是氮(*b. p.* 77K)，氩(*b. p.* 87K)和氧(*b. p.* 90K)的三元混合物。液态空气分级蒸馏时，分馏柱上有一点，在这一点上中间沸点的馏份可以达到最大浓度，从这点可以得到主要含有氧和氩的液体的侧馏份。将侧馏份分级分离就得到粗制的氩和氧，氧再送回分馏柱。含氧量高达 20% 的粗制氩，再和氢混合后点火使氧转变成水，然后用热的 CuO 使未消耗的氢氧化。

氖在液态空气主要蒸馏过程中是不冷凝的；它和氮一起积聚而排出。在排出的气体中除氮，首先是用低温液化，最后用木炭吸附。

氪和氙仍然溶于液态氧中；它们能借选择性低温吸附进行分离。

12.4. 用　途

氦，以前用于飞船，目前象氩一样在 Mg、Al、Ti 和不锈钢焊接时作为一种惰性保护气体。因为氦是惰性的而且在射线照射下也不会变活泼。所以在气冷型原子反应堆中，氦作为传热物质是有前途的。氧与氦的混合物用于治疗气喘病，因为它通过收缩的气管扩散要比空气迅速得多。一个类似的混合物还用以供给深海潜水员呼吸，因为氦比氮难溶，当解压时，不会有气泡从血液内跑出而引起潜水员病。因为氦的沸点低而且其性质也接近于理想气体，所以在低温气体测温技术方面，氦是一个合适的气体。

氩主要用于焊接和其它的操作中，这些操作既要非氧化性大气又不要氮气存在。大概从 1920 年以来就用氩来充填电灯泡以降低钨丝的蒸发速度，新近也用于热离子管(闸流管)和萤光灯中。氪代替氩用于高效率的有灯丝的电灯，例如矿工帽灯中。氙用于高速照相术的电闪光管。0 族的前四种元素，特别是氖系用于低压放电管作为颜色标记，而氪在这方面的应用也日益增加。

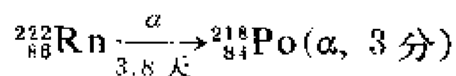
氦-氖激光器

氦原子的第一激发态(^{3}s)位于基态上面 1.9MJ·mol^{-1} 处。如果具有该能量的一个氦原子和一个氖原子相碰撞，就发生能量传递，而使 Ne 升到具有 $1s^22s^22p^54s^1$ 电子构型的亚稳态，同时使平动能量稍有增加。氦-氖激光器由一个几毫米内径的放电管组成，内含 He 和 Ne，它们的摩尔比为 10:1，压力约为 200Pa，放电管两端用反射镜封闭，其中一个允许一部分光通过。用超过 27MHz 的射频放电使氦原子激发，接着就有能量从He 原子传递到 Ne 原子，而产生了这种情况：管内所有的氖原子都接近于亚稳状态。假定亚稳态 Ne 原子中的一个原子以光发射形式失去能量(转变成 $1s^2 2s^22p^53p^1$ 构型)，光子将引起另一亚稳态 Ne 原子的发射而不是被

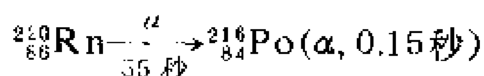
吸收，这单纯地因为处于低能态要吸收光子的Ne原子只是极少数。此外，被诱导的光发射和诱导它的发射光是相干的，即这些光波具有同样波长、同样传播方向和相同的相角。从管的一端的反射镜面反射出来的波，将在它们回转途中使诱导发射的光倍增，同时经过多次反射以后就产生相干发射的强光束，其中有些通过一端的部分反射镜。连续射频放电可使He原子的激发速度维持在确保连续激光束的水平(激光又称莱塞Laser＝light amplification by stimulated emission of radiation的缩写，意指光的受激辐射放大)。相干辐射的优点是一个狭的光束几乎完全不发散，因而强辐射能的指向具有高度的准确性。激光光束在化学上应用日益增加；它们的应用使拉曼光谱学(5.3.3)获得了新生。

12.5. 氡

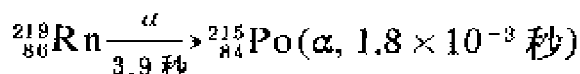
氡(86号元素)的各种同位素是从镭的各种同位素放射α质点产生的，镭的这些同位素分别属于U-238，Th-232和U-235的天然放射系。氡的同位素以前叫氡、钍射气和锕射气，都是半衰期短的α发射体：



$$^{222}_{86}Rn \xrightarrow[3.8\text{天}]{\alpha} {}^{218}_{84}Po(\alpha,\ 3\text{分})$$



$$^{220}_{86}Rn \xrightarrow[55\text{秒}]{\alpha} {}^{216}_{84}Po(\alpha,\ 0.15\text{秒})$$



$$^{219}_{86}Rn \xrightarrow[3.9\text{秒}]{\alpha} {}^{215}_{84}Po(\alpha,\ 1.8\times10^{-3}\text{秒})$$

86号元素是希有气体，其物理性质和化学性质与它作为0族最后元素的位置是相适应的。

12.6. 希有气体的化合物

1962年以前

对于希有气体(3.4.3)稳定电子层结构的认识，虽然对化合价的解释作出了极大的贡献，但可能因此束缚了制备这些元素的化合物的尝试。鲍林在1933年就预言它们能生成化合物，但是直到巴特利特(Bartlett)在1962年的工作以前只在放电管中发现了一些不稳定的水合物和包合物。

把这些气体和水或D_2O一起压缩就可制得水合物和重水合物。较重的希有元素所生成的水合物最稳定，每个希有气体原子含有六个H_2O或D_2O分子，例如在$Xe\cdot 6H_2O$中，氙原子被水分子强的偶极明显地极化。与此一致，0族气体的水溶性从上到下增加。

表 12.3　293K 希有气体在水中的吸收系数

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
0.0097	0.014	0.05	0.11	0.24	0.51

在有相当压力的希有气体气氛中，对苯二酚从苯或水中结晶析出时，它就和氩、氪或氙形成包合物(7.2.13)。希有气体原子是被笼罩在以氢键相连接的一群对苯二酚分子中。氩的包合物按重量计约含氩9%，大约是一个氩原子对三个对苯二酚分子。就氪和氙的包合物而言，其分子比率也大致和含有CO、CO_2和SO_2分子的包合物相同，因为这些分子和Kr、Xe的大小大致一样。

1962年以后

希有气体确实能形成稳定的一般化合物，这一发现史是有趣和令人兴奋的。巴特利特发现六氟化铂是一个足够强的氧化剂，能使分子氧转化成含O_2^+的化合物$O_2^+PtF_6^-$。由此，他认为氙也能相似地被PtF_6转化成一个阳离子，因为氙的第一电离能大约和氧分子的第一电离能(即$O_2 \longrightarrow O_2^+ + e$)相同。室温时他把深红色的$PtF_6$蒸气和过量的氙混合，它们就立即反应得到一种黄色固体。

经鉴定认为是 $Xe^{+}PtF_6^{-}$。这样，就开辟了一个广阔的新的研究领域，现介绍这方面的某些成果。

现在很清楚，当 Xe 和 PtF_6 作用时 $XePtF_6$ 不是唯一的产物。其加合物可能含较多的铂，而且具有组成 $Xe(PtF_6)_x$，x 在 1 和 2 之间。在室温时，当氙和钌、铑的六氟化物作用时，也形成类似的加合物 $Xe(RuF_6)_x$ 和 $Xe(RhF_6)_x$。

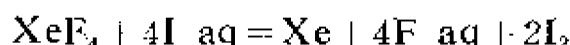
12.6.1. 氟化物

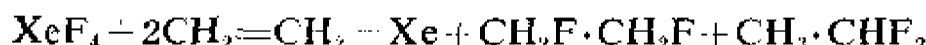
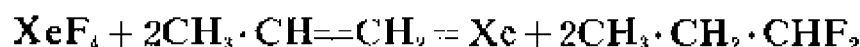
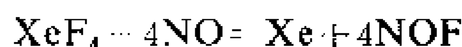
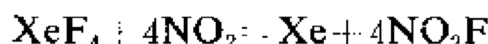
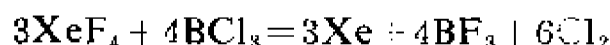
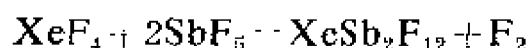
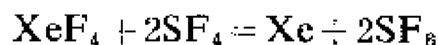
四氟化氙

氙的第一个氟化物(XeF_4)是在 1962 年由克莱森(Clacsen)，塞利格(Selig)和玛尔姆(Malm)制得的，他们在一个金属容器中加热 1 体积氟和 5 体积氙的混合物，然后迅速冷却就得到 XeF_4。此后则简单地把这两种气体通过加热的镍管，再把产物冷凝以合成这种氟化物。四氟化氙是一种无色晶状固体，极易升华，蒸气也是无色的。它可以贮藏在派勒克斯(Pyrex)玻璃容器中，在氟化氢和五氟化碘中可以溶解，但没有反应。

XeF_4 的一些反应可用方程式总结如下：


$$XeF_4 + 2H_2 = Xe + 4HF$$

$$XeF_4 + 4HCl = Xe + 4HF + 2Cl_2$$

$$XeF_4 + 4I^- aq = Xe + 4F^- aq + 2I_2$$

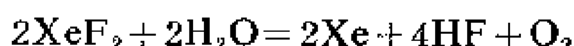
$$6XeF_4 + 12H_2O = 4Xe + 24HF + 2XeO_3 + 3O_2$$

$$XeF_4 + 2CH_2{=}CH_2 = Xe + CH_2F\cdot CH_2F + CH_3\cdot CHF_2$$

$$XeF_4 + 2CH_3\cdot CH{=}CH_2 = Xe + 2CH_3\cdot CH_2\cdot CHF_2$$

$$XeF_4 + 4NO = Xe + 4NOF$$

$$XeF_4 + 4NO_2 = Xe + 4NO_2F$$

$$3XeF_4 + 4BCl_3 = 3Xe + 4BF_3 + 6Cl_2$$

$$XeF_4 + 2SbF_5 = XeSb_2F_{12} + F_2$$

$$XeF_4 + 2SF_4 = Xe + 2SF_6$$

这些方程式并非意味着反应有精确的化学计量。XeF_4 和碱性溶液的反应比和水的反应更加复杂；歧化反应生成一些以 XeO_6^{4-} 离子形式存在的 Xe^{VIII}。

二氟化氙

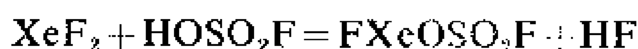
二氟化氙可用下述各种方法制备：在短的镍管中(短是为了减少 XeF_4 的生成)给单质的气流加热；使单质经受放电；给氙、氧和氟的混合物加热以及许多其它的方法。二氟化氙象四氟化氙一样，也是无色晶状固体，它是氙的氟化物中挥发性最小的一个，约在 400K 熔融，其液体和蒸气也是无色的。二氟化氙能溶解在氟化氢里不起反应，能被氢还原成 Xe 和 HF，与 SbF_5 反应则生成 $Xe(SbF_6)_2$。

象 XeF_4 一样，二氟化氙与烯烃反应而生成二氟烷烃。它和水的反应用方程式表示为：

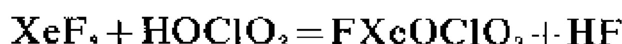


$$2XeF_2+2H_2O=2Xe+4HF+O_2$$

在 XeF_2 和 XeF_4 中，其氟原子可被电负性很大的基团取代。例如，



$$XeF_2+HOSO_2F=FXeOSO_2F+HF$$



$$XeF_2+HOClO_3=FXeOClO_3+HF$$

六氟化氙

六氟化氙是在加压下给氙和氟加热而制得的。正如所预料的那样，它是三种氟化物中挥发性最大的，其白色晶体在 322.5K 熔融。六氟化氙也溶于氟化氢中，但与 XeF_2 和 XeF_4 不同，它生成一种能导电的溶质：



$$HF+XeF_6\longrightarrow XeF_5^++HF_2^-$$

它被氢还原成 Xe 和 HF，控制水解时按反应条件生成氟氧化物 $XeOF_4$ 或 XeO_3。

液态 XeF_6 溶解 CsF 生成 $CsXeF_7$ 盐。



$$CsF + XeF_6 \longrightarrow CsXeF_7$$

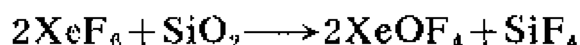
此盐能以黄色固体分离出来，它直到330K仍然稳定。高于该温度就失去XeF_6得到无色的Cs_2XeF_8:



$$2CsXeF_7 \longrightarrow Cs_2XeF_8 + XeF_6$$

Cs_2XeF_8直到670K仍然稳定。虽然RbF仅微溶于XeF_6，但RbF与XeF_6反应则生成无色的$RbXeF_7$(293K以下稳定)和Rb_2XeF_8，后者也是无色的，它直到670K时仍然稳定。KF和NaF与XeF_6只生成八氟氙酸盐K_2XeF_8和Na_2XeF_8，这些盐的热稳定性比Rb和Cs的相应化合物要差。

六氟化氙能与二氧化硅作用生成$XeOF_4$和SiF_4:



$$2XeF_6 + SiO_2 \longrightarrow 2XeOF_4 + SiF_4$$

氟氧化物

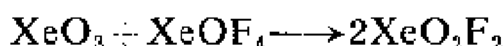
在77K时，可将等摩尔数的XeF_6与H_2O反应并使之冷凝而收集到镍罐中，可制得无色易流动的液态化合物$XeOF_4$。当混合物升到室温时就产生氟氧化物:



$$XeF_6 + H_2O \longrightarrow XeOF_4 + 2HF$$

加NaF能除去HF和未反应的XeF_6，NaF使HF变成$NaHF_2$、XeF_6变为Na_2XeF_8。

XeO_2F_2的无色晶体可藉XeO_3和$XeOF_4$之间的反应制得:



$$XeO_3 + XeOF_4 \longrightarrow 2XeO_2F_2$$

化学式为XeO_2F_4和XeO_3F_2的氟氧化物也经鉴定，后者系用XeF_6处理Na_4XeO_6(12.6.3)制得。

12.6.1.1. 氟化物的结构

二氟化氙在气相和固相时均具有线型分子结构(参阅图5.3)。在固体中彼此间系平行地堆积(图12.1)

XeF_2中的键合可能只包含Xe的一个$\sigma5p$原子轨道和氟的$\sigma2p$原子轨道，氙留下三对孤对电子对称地分布在一个平面上，该

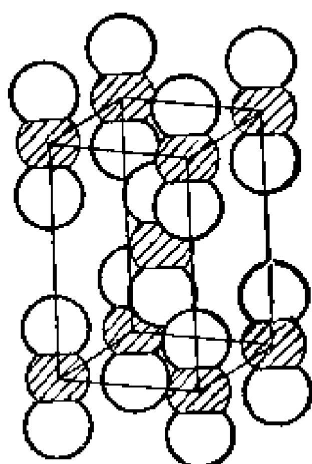


图 12.1. 在 XeF_2 晶体中分子的排列

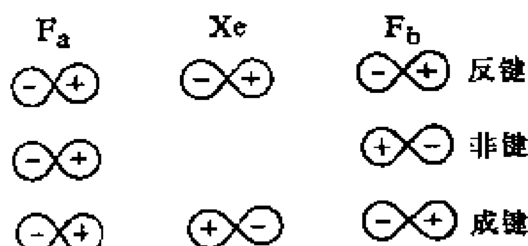


图 12.2. 在 XeF_2 中可用以形成 MO 的原子轨道

平面系通过 Xe 原子并与 F—Xe—F 线成直角。

如果我们考虑三个原子的轨道，即氙原子上的 $5p_z$ 和每个氟原子上的 $2p_z$，就可看出这些原子轨道能组合成三个分子轨道，其中一个是成键、一个是非键、一个是反键。图 12.2 表示出原子轨道的对称和重叠。

来自氙的 $5p_z$AO 对非键 MO 没有贡献，因为正象 ψ 值的代数符号所指出的那样，该轨道的对称性对于组合成分子轨道是不合适的。

图 12.3. 中表示分子轨道的能量和占有情况。

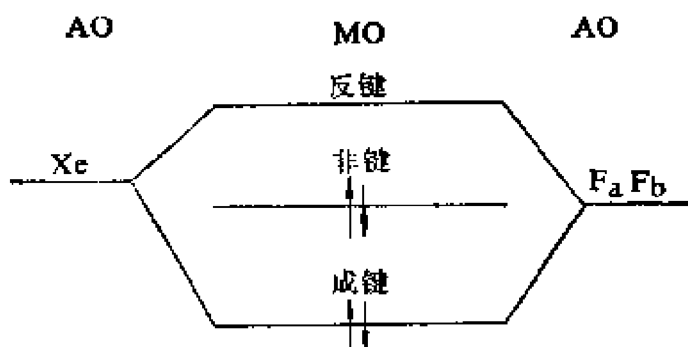
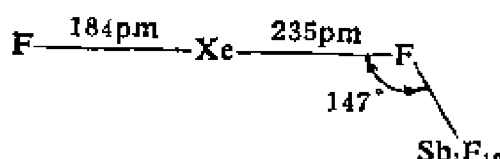


图 12.3. 在 XeF_2 中分子轨道的能量

XeF_2和其它的氙化合物一样，是一种电子过剩化合物。它和象硼烷(11.5)这一类缺电子化合物是相反的。

分子轨道理论预言：外围原子的高电负性和中心原子的较低电离能使稳定性加强，这点是和希有气体化合物已知的稳定性相一致的。这一理论也能预测，象 XeF_2 这样的化合物有相当的离子性，在氙原子上的电荷大约为 $+e$，每个氟原子上的电荷约为 $-\frac{1}{2}e$。如果我们承认键级是0.5就能计算对于键级是1.0的Xe—F距离应该是183pm，这是在 $XeSb_2F_{12}$ 中末端F和Xe之间大概的距离：



其中另一个Xe—F距离很长，致使该化合物可认为非常近于离子模型 $XeF^+(FSb_2F_{10})^-$。

四氟化氙有一个平面 D_{4h} 结构，这种结构被认为是由于应用了氙原子的两个5p原子轨道，而在氙原子的上面和下面有两对孤对电子(图12.4)。

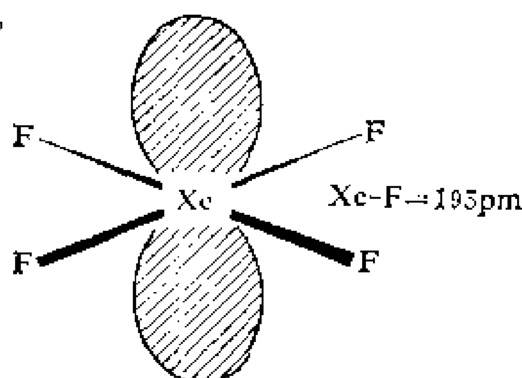


图12.4. XeF_4 分子中的键和孤对电子

用于研究 XeF_6 结构的各种方法得到了不一致的结论：例如从电子衍射数据表明该分子属于显著畸变的 O_h 对称，但是根据非

常小的偶极矩又可认为分子是非常对称的。简单的理论预示它是一个畸变的分子；因为如果分子轨道是由氙的三个 σ5p 原子轨道和氟原子的 σ2p 原子轨道形成的，则在氙原子上就留下一对孤对电子。X 射线分析已经鉴别出 XeF_6 的四种不同晶形。其中非常接近 *m.p.* 时仍然稳定的立方晶体含有 F^- 离子和 XeF_5^+ 离子，XeF_5^+ 离子和 $XeOF_4$ 分子（图 12.5）是同结构和等电子的。蒸气相中 XeF_6 的结构有互相矛盾的证据，其可能的一种原因是分子为瞬变的(18.2.5)。红外光谱分析表明 Xe—F 键的力常数很小，只有$330Nm^{-1}$，可认为它是比 0.5 略大的键级，这和分子中有相当大的离子性是一致的。

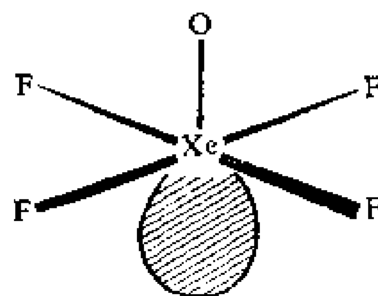


图 12.5. $XeOF_4$ 分子的结构；它有一对 σ 孤对电子

红外和拉曼光谱表明$XeOF_4$是一个正方锥 C_{4v} 结构(图 12.5) Xe 和 F 原子几乎是共平面的。从穆斯包尔(Mössbauer) 光谱得到的化学位移数据的分析指出，氧原子从 Xe 移开的电子云密度接近于任一氟原子所移开的电子云密度的两倍。

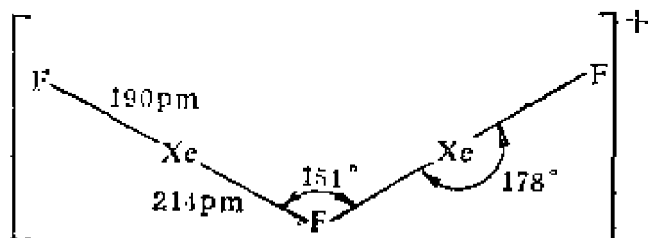
12.6.2. 含氟络合物

氟化氙给出 F^- 离子的能力预期应从 XeF_2 到 XeF_6 降低，因为 Xe 的有效核电荷有所增加。然而，XeF_4 虽然是一个弱的氟离子给予体，但 XeF_6 与 XeF_2 相比，则是颇强的氟离子给予体；这种现象可能是由于在 XeF_6 中氙原子周围密集了占有轨道的缘故。对于 XeF_6 和路易士酸的一些化合物，主要是根据红外光谱的证据也提出了离子式，例如$(XeF_5)^+AsF_6^-$。

XeF_2 和路易士酸 MF_5(M = P、As、Sb、Pt、Ir、Os、Ru、Rh)的加合物曾在 BrF_3 中用电导法进行过研究，也曾用X射线进行过研究。加合物有三种主要类型，1:1 加合物，通式为 $XeMF_7$，2:1

加合物 Xe_2MF_9 和 1:2 加合物 XeM_2F_{12}。它们都有高度的离子性；其中有一些离子式已经认为是 $(XeF)^+MF_6^-$，$(Xe_2F_3)^+MF_6^-$ 和 $(XeF)^+M_2F_{11}^-$。

$(Xe_2F_3)^+SbF_6^-$ 中的 $Xe_2F_3^+$ 离子具有下列的结构：



12.6.3. 氧化物

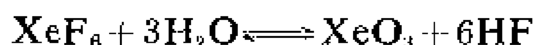
三氧化氙

四氟化氙与干燥的二氧化硅不发生反应，但是它和水经连续反应后，其近似结果可以表示为：



$$6XeF_4+12H_2O \longrightarrow 4Xe+2XeO_3+3O_2+24HF$$

三氧化氙能从这个混合物中分离出来，它是一种不挥发性的易爆固体，通过 XeF_6 缓慢水解能更直接地得到三氧化氙：



$$XeF_6+3H_2O \rightleftharpoons XeO_3+6HF$$

经X射线分析表明三氧化氙是三角锥结构，如图 12.6 所示：其结构与等电子 IO_3^- 离子相似，有一对孤对电子在Xe原子上方。

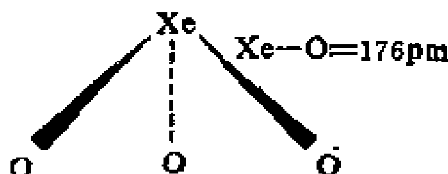


图 12.6. XeO_3 分子的三角锥结构

XeO_3 的水溶液是一种非常强的氧化剂。在强酸性条件下，它能将 Cl^- 氧化成 Cl_2、Br^- 氧化成 BrO_3^-、Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^-；

它还能使醇或羧酸转变成CO_2和水。碱使它歧化为Xe^{VIII}和Xe^0：



$$2XeO_3 + 4OH^- \longrightarrow XeO_6^{4-} + Xe + O_2 + 2H_2O$$

XeO_3溶液中加入$Ba(OH)_2$则生成过氙酸钡沉淀$Ba_2XeO_6 \cdot 15H_2O$。过氙酸盐如$Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$和$K_4XeO_6 \cdot 9H_2O$也能制得，一种满意的方法是把臭氧通到XeO_3溶液中然后用碱中和。它们有显著的热稳定性，加热到450K也不致分解。

四氧化氙

在267K时，把Ba_2XeO_6慢慢加到硫酸中，就产生了热稳定性差的气体XeO_4。红外测定表明这个分子是四面体。

12.7. 氡和氪的化合物

氡在室温时能和F_2自发地反应，也能和IF_5以外所有的卤素氟化物反应。产物都是RnF_2。

氪更难氧化，热稳定性差的KrF_2是用许多高能、低温的方法制备的。例如，在90K和2kPa下使氪和氟混合物通过无声放电，然后骤然冷却到20K可制得KrF_2。它是无色固体，230K时能贮藏于聚三氟氯乙烯(Kel·F)容器中。其分子具有象XeF_2的$D_{\infty h}$对称结构。它在中性和酸性溶液中的水解比XeF_2快得多。

12.8. 氙与氟以外的卤素的化合物

Xe/Cl_2混合物通过放电，接着在20K时将产物捕集在惰性基质中可以制得非常少量的$XeCl_2$。通过一项有趣的穆斯包尔光谱的应用已经证明$XeCl_2$、$XeBr_2$和$XeCl_4$的形成。一个典型实验是利用一个含$^{129}ICl_2^-$源和一个含氙包合物的吸收器。从所观察到的化学位移指出在$^{129}ICl_2^-$的β衰变产物中存在Xe—Cl键。

12.9. 希有气体化合物的热化学

二氟化氙是一种放热化合物; $\Delta H_f = -117\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。虽氙的第一电离能是这样大，但是另外的能量因素，特别当一个氙阳离子和一个氟离子结合时放出的静电能足以补偿。从离子的已知大小计算，反应 $XeF^+ + F^- \longrightarrow (XeF)^+F^-$ 的焓变是 $-695\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。因而，从能量循环可以计算所谓 XeF_2 分子的共振能，即离子对 $(XeF)^+F^-$ 转变为共价 XeF_2 的 $-\Delta H$。

下面所列的前五个能量已由实验测定。假定 KrF_2 的共振能和 XeF_2 的相同，并算出 $(KrF)^+F^-$ 离子对的静电能，则利用 Kr 的电离能和反应 $Kr^+ + F \longrightarrow KrF^-$ 的实验数据的能量循环，就可以算出 KrF_2 的 ΔH_f; 该值是 $+25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

			$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	Xe	$= Xe^+ + e$	$+1170$
	XeF_2	$= Xe + F_2$	$+117$
	Fe	$= 2F$	$+155$
	$F + e$	$= F^-$	-334
	$F + Xe^+$	$= XeF^+$	-196
	$XeF^+ + F$	$= (XeF)^+F^-$	-695
相加	XeF_2	$= (XeF)^+F^-$	$+217$

虽然 KrF^+ 和 F^- 之间的静电作用能是大的，但它不足以补偿氪的非常大的电离能。类似的计算表明 ArF_2 和 $XeCl_2$ 必然是吸热化合物，除了在高能低温条件下能制得少量外，这些化合物是不大可能制得的。

相似的能量循环已用来解释为什么能制得 XeO_3 和 XeO_4 而 XeO 和 XeO_2 还不能制得。对于 XeO_4 而言，产生 Xe^{4+} 离子需要的能量多于 $10\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，这个能量由于一种离子簇状物 $Xe^{4+}(O^-)_4$

的生成可得到很大的补偿。在过程 $Xe^+ + O^- \longrightarrow (Xe)^+O^-$ 中放出的能量远小于 Xe 的第一电离能 I (1)。

12.10. 希有气体化合物的用途

业已建议，把空气循环通过卤素的氟化物，它就使氡转变成 RnF_2，这样可消除铀矿中氡的危险性。氙化合物作为氧化剂的用途可能增长。因为还原产物氙极易除去，故在这种作用中它们是“清洁”的。

进修读物

J. G. Malm, H. Selig, J. Jortner and S. A. Rice, The chemistry of xenon, Chem. Rev., 65 (1965) 199.

J. H. Holloway, Noble gas chemistry, Methuen, London, 1968.

H Selig, Fluoride chemistry of the noble gases, in Halogen chemistry, Vol. 1, Ed. v. Gutmann, Academic Press, London and New York, 1967.

J. H. Wolfenden, The noble gases and the periodic table, Telling it like it was, J. Chem. Ed., 46 (1969) 569.

G. A. Cook (Ed.), Argon, helium and the rare gases (2 vols.), Interscience, New York, 1961.

N. Bartlett, Noble gas compounds, Endeavour, 31 (1972) 107.

R. Davies, Lasers in chemistry, Ed. Chem., 9 (1972) 92.

N. K. Jha, Recent advances in the chemistry of noble gas elements, RIC Reviews, 4 (1971) 147.

I. R. Beattie. Heliurn — neon laser Raman spectroscopy, Chem. Brit., 3 (1967) 347

N. Bartlett, The chemistry of the noble gases, Elsevier, Amsterdam, 1971.

A. H. Cockett, K. C. Smith and N. Bartlett, The chemistry of monatomic gases, Pergamon, Oxford, 1975.

第十三章　碱金属(IA族)

13.1. 元　　素

碱金属元素的原子在希有气体原子实外面有一个 s 电子（表 13.1）；原子核对这个最外层电子的引力受到很大的屏蔽，这就使得原子的电离能非常低。铯的第一电离能的数值较任何其它元素已测出的数值为低。碱金属的第二电离能高，约比第一电离能大10倍，因此这些元素在化学反应中形成正一价离子，在它们的所有化合物中呈现+1 氧化态。

表 13.1　碱金属原子的性质

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
z	3	11	19	37	55	87
电子构型	[He]2s^1	[Ne]3s^1	[Ar]4s^1	[Kr]5s^1	[Xe]6s^1	[Rn]7s^1
$I(1)$/kJ·mol^{-1}	526	501	426	409	380	
r_{M^+}/pm	60	95	133	148	169	
金属半径/pm	155	190	235	248	267	

表 13.2　碱金属元素的物理性质和电极电位

	Li	Na	K	Pb	Cs
m. p./K	453.7	370.5	336.5	312.2	301.5
b. p./K	1620	1156	1030	961	978
ρ/g·cm^{-3}	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
E^0, M$^+$/M/V	−3.02	−2.71	−2.92	−2.99	−3.02

低的有效核电荷对最外层电子作用的另一结果，是使本族元素的原子很大。此外，它们的正一价离子也很大。除其中最小的

Li^+离子外，实际上其余的离子都具有非常弱的极化力。因而碱金属的化学几乎完全是其一价阳离子的化学。

碱金属的密度所以低，显然也是由于在固态中原子的核间距大。这些金属具有体心立方结构，其中用以形成金属键的外层电子仅能充满导带空位的一半。因而这种键就很弱，金属很软，*m.p.*低，它们都是非常好的导电体。

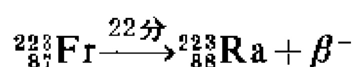
与大多数其它金属相比，除Li外，碱金属的*b.p.*都较低。金属蒸气含少量的M_2分子；它们的离解能小，其中最大的D(Li－Li)仅为114kJ·mol^{-1}。可以认为，这些分子中键合情况与H_2分子中相似，主要是由于原子外层s轨道的重叠。所不同的是原子核受到很大的屏蔽，这点与氢的情况不同，并且，这样的原子核和相邻原子上一个价电子之间的相互作用要比在氢分子中弱得多。

13.1.1. 存在和性质

在地壳内的元素中钠（占岩石圈的2.63%）和钾（占岩石圈的2.40%）的丰度是高的；它们在海水中的含量分别为1.14%和0.04%。钠及其化合物主要来自氯化钠；钾主要来源是光卤石，$KMgCl_3·6H_2O$。本族其余的元素是罕见的。锂（占岩石圈的0.0065%），主要存在于铝硅酸盐例如透锂长石(Li, Na)$AlSi_4O_{10}$和锂辉石$LiAl(SiO_3)_2$中，锂的丰度比铷(占岩石圈的0.031%)要小，而比铯约大10倍。钫天然存在的量极微，它的21个已知同位素都具有放射性，其中寿命最长的是^{223}Fr(半衰期22分钟)。它的母体是锕-227，核素^{223}Fr本身是一个β发射体：



$$^{227}_{89}Ac \longrightarrow ^{223}_{87}Fr + ^{4}_{2}He$$



$$^{223}_{87}Fr \xrightarrow{22分} ^{223}_{88}Ra + \beta^-$$

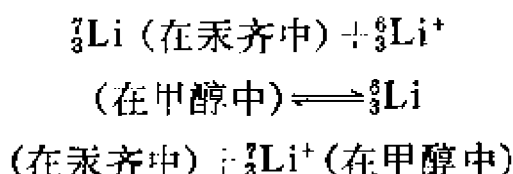
它可与Rb和Cs的高氯酸盐或氯铂酸盐共沉淀。

钾和铷都有天然的放射性同位素。K-40是弱的β发射体，半

衰期为 1.3×10^{9} 年；占天然元素的0.012%左右。铷有二个天然同位素，其中 ^{87}Rb 约占 28%，为弱的 β 发射体，半衰期 6×10^{10} 年。

锂的同位素的分离

锂以 $^{6}_{3}Li$(7.3%)和 $^{7}_{3}Li$(92.7%)存在。其中一个同位素在质量上约比另一个大 17%，化学性质方面则稍有区别，当锂汞齐穿过氯化锂的甲醇溶液下降时，就建立了下列平衡：



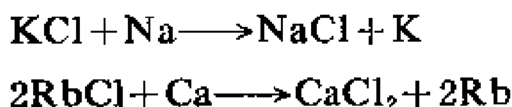
$$^{7}_{3}Li\ (在汞齐中) + ^{6}_{3}Li^{+}\ (在甲醇中) \rightleftharpoons ^{6}_{3}Li\ (在汞齐中) + ^{7}_{3}Li^{+}\ (在甲醇中)$$

锂-6 的电极电位值稍少负一些，因而 $^{6}_{3}Li$ 在汞齐中的比例增加。

锂-6 离子被钠型沸石优先吸附，用很高的阳离子交换柱能使 $^{6}Li^{+}$ 从 $^{7}Li^{+}$ 中分离。Li-6 的分离是重要的，因为它能用于核反应堆中以制备氚(10.7)。

13.1.2. 金属

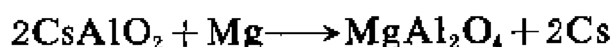
锂和钠都可由电解法制得，电解熔融的 LiCl 和 KCl 混合物可制备锂，或电解熔融的 NaCl 可以制备钠。可是，K, Rb 和 Cs 则是在高温低压下还原它们的氯化物制得，反应如下：



$$KCl + Na \longrightarrow NaCl + K$$

$$2RbCl + Ca \longrightarrow CaCl_2 + 2Rb$$

将钠蒸气通入熔融 KCl 中，能得到钠-钾合金。将合金再分级蒸馏，就可使钾分离。铯的最方便制法是还原化合物 $CsAlO_2$。$CsAlO_2$ 是锻烧铯矾的产物：



$$2CsAlO_2 + Mg \longrightarrow MgAl_2O_4 + 2Cs$$

纯的碱金属为银白色。

自上而下，本族元素与氧或水的反应活泼性增加。锂在 400K 以下和氧不易起反应，钠和钾很缓慢地和氧化合，而铯即使在室温下就能燃烧。锂与冷水温和地反应，钠迅速反应，但放出的氢很少

燃烧。钾的反应更剧烈，更重的那些同族元素反应时会爆炸。Li 和 H_2 在 700K 反应得到 LiH；其余元素的氢化物在较低温度时就能制得，但它们的热稳定性较差。可是，在这些金属中对氮、碳的反应以锂为最活泼，甚至室温时它就和 N_2 生成 Li_3N，在 1100K 以上 Li 就和碳生成 Li_2C_2。

和液氨的作用

金属溶解在液氨中形成亚稳态的有色溶液，其溶解度可高达 5*M*。高于某一定浓度时，对于 Li、Na 和 K 而言，可能有两种互不混合的溶液保持平衡，一种较重的、蓝色、稀的金属相和一种较轻的、古铜色、浓的金属相。这是因为金属的溶解使液体体积大大增加。不管那种金属存在时，蓝色溶液都具有几乎相同的吸收光谱。

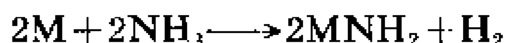
溶液的组成系随浓度而变化：

(i) 在极稀的溶液中，金属原子形成 M^+ 离子，它被 NH_3 分子所包围，其 N 原子直接指向金属。离解出来的电子在液体中形成中心，周围排列着 NH_3 分子，其氢原子直接指向电子。这些电子的存在已为顺磁共振所证明(3.4.4.4.)

(ii) 中等浓度(*M*/20 到 1 *M*)的溶液中，氨合金属离子藉成对的电子而结合，形成二个、三个或四个离子的小的簇状化合物。

(iii) 在更浓的溶液(> 1 *M*)中，氨合金属离子被未成对电子结合在一起，这和熔融态金属中金属离子结合的方法几乎一样。

这些体系非常稳定，溶液仅很慢地放出氢。



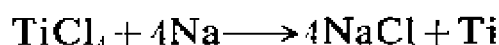
$$2M + 2NH_3 \longrightarrow 2MNH_2 + H_2$$

但痕量的过渡金属离子能催化这个反应。上述溶液有强的还原性，故用于制备化学中。

金属的用途

锂用于其烷基化合物的生产中，这些烷基化合物是合成许多

有机化合物的重要试剂。为使 Al、Mg 和 Zn 合金较硬而加入的 Li 可达到 0.1%。Na 和 Pb 的合金可用于四乙基铅的制备，四乙基铅用作汽油中的抗震剂，是工业上最重要的有机金属化合物之一。钠属于最价廉的有色金属之列，它在金属提取中作为还原剂的用途正日益增加。例如：



$$TiCl_4+4Na\longrightarrow 4NaCl+Ti$$

把液钠循环通过某些近代原子反应堆(例如快速增殖反应堆)的堆芯，可以从中导出热量。铯合金应用于光电池中。

13.2. 卤 化 物

碱金属卤化物 MX 形成无色立方晶体。只有 CsCl、CsBr 和 CsI 具有 CsCl 型晶格(图 7.12)，其余的碱金属卤化物在常温下均为 NaCl 型结构。假如服从原子半径比规则，我们可以预料 KF、RbF、RbCl 和 CsF 具有 8:8 配位，而 LiCl、LiBr 和 LiI 具有 4:4 配位。本族盐类中与原子半径比规则有这样明显的偏差，其原因尚不了解。这些卤化物通常是明显的离子型，然而，可以预期，LiI 完全不是这样，因为 I^- 离子是卤素离子中最大和最易极化的离子，Li^+ 离子是最小的碱金属阳离子，具有最强的极化力。

在这些卤化物中，不存在显著的非化学计量，但是，当碱金属卤化物在其金属蒸气中加热时，由于少数金属原子的掺合，结果使它们的颜色变深。看来，这些原子似乎转变成 M^+ 离子，M^+ 离子在晶格中占据着正常的阳离子位置，放出的电子占据着空的阴离子位置，这叫做 F 中心。在晶体中，用 X 射线或中子照射也引起同样的颜色；在所有这些情况下形成的有色晶体溶于水就得到完全无色的水溶液。

卤化锂、卤化钠和某些含氮配位体形成稳定的固体络合物，但卤化钠在程度上要差些。例如，LiI 和 NH_3 反应生成 $Li(NH_3)_4I$，

NaCl 能和p,p'-甲撑棒二苯胺(MDA)生成$(MOA)_3NaCl$而从水溶液中沉淀出来。与其余碱金属的那些同类化合物相比，锂的氯化物、溴化物与碘化物在醇和醚中的溶解度要大得多。就溶剂化作用而言，小的Li^+离子显然比大的正一价离子强得多。尽管Li^+离子有大的水合能，但氟化锂在水中的溶解度远比其余碱金属的任何卤化物为小；其主要原因显然是由于氟化锂的晶格能高。

多卤化物

碱金属许多的多卤化物是已知的，其中最重要的是三碘化物和非常稳定的$MICl_4$型的混合五卤化物。锂和钠不生成三碘化物。钾的化合物以一水合物存在，在298K以下稳定。失水时碘也同时失去。铷和铯的化合物是无水的晶体。锂和钠离子周围的较强正电场就减弱了从碘离子到碘分子间的负电荷分布。

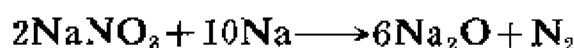


$$I^- + I_2 \longrightarrow (I-I-I)^-$$

三溴化物$RbBr_3$和$CsBr_3$也是已知的，混合三卤化物例如KIBrCl和CsIBrF已经制得。所有这些化合物中，三原子阴离子都是线型的，这与简单电子对斥力理论相符合。这些阴离子都带有一个负电荷，因而所有这些化合物中的金属都具有它们正常的氧化态+1。

13.3. 氧 化 物

碱金属元素的氧化物分成三类：正常氧化物M_2O含有O^{2-}离子；过氧化物M_2O_2含有O_2^{2-}离子；超氧化物MO_2含有顺磁性O_2^-离子。金属和氧直接作用时，锂生成Li_2O，钠主要生成Na_2O_2，K、Rb和Cs则主要生成橙色的超氧化物。将硝酸盐和金属或金属叠氮化物一起加热，可制得钠和钾的正常氧化物。例如：



$$2NaNO_3 + 10Na \longrightarrow 6Na_2O + N_2$$



$$NaNO_3 + 5NaN_3 \longrightarrow 3Na_2O + 8N_2$$

或用高级氧化物的热分解也可制备钠和钾的正常氧化物。制备 Rb_2O 和 Cs_2O 最好是使金属在限量的 O_2 中燃烧，然后蒸馏出过量的金属。除 Cs_2O 外，所有的正常氧化物都有反式萤石型晶格(图 7.19)。橙色 Cs_2O 晶体具有反式 $CdCl_2$ 型晶格(图 26.1)。

制备锂的过氧化物最好是用 H_2O_2 沉淀醇溶液中的 LiOH：



$$2LiOH+2H_2O_2+H_2O \dashrightarrow Li_2O_2\cdot H_2O_2\cdot 3H_2O$$

沉淀可在 P_2O_5 上面干燥，得到白色无水的 Li_2O_2，但该化合物温热时即分解。显然，Li^+ 离子周围强的正电场使 O_2^{2-} 离子极化，使它容易分裂成 O^{2-} 和一个氧原子。同族较重的元素，其阳离子较大，周围的电场较弱，故允许 O_2^{2-} 离子甚至 O_2^- 离子和这些金属离子存在于同一晶体中。淡黄色的 Na_2O_2 是钠和氧直接化合的主要产物。超氧化物的热分解能制备有色的 K_2O_2, Rb_2O_2 和 Cs_2O_2，例如 Cs_2O_2 是 CsO_2 加热到 560—600K 时的分解产物。

在 200K 将臭氧通入 Li_2O_2 在氟里昂-12 的悬浮液中，可制备含 LiO_2 高达 45%的黄色固体，但该化合物在 240 K 时再转变成 Li_2O_2。化合物 KO_2、RbO_2 和 CsO_2 具有 CaC_2 型的四方晶格（图 14.6)。由于 O_2^- 有一个不成对电子，所以这些化合物是顺磁性的。

Li_2O 平稳地溶于水中形成 LiOH 水溶液。从溶液中析出一水合氢氧化锂晶体，其结构是两个氢氧根离子和两个水分子以四面体围绕着每个锂离子。每个四面体组合，有一条边的两个顶角各产生两根链，通过氢氧根和水分子之间的氢键(以虚线表示)在侧面结合。每个水分子有四个邻近的粒子，即用同种链连接的两

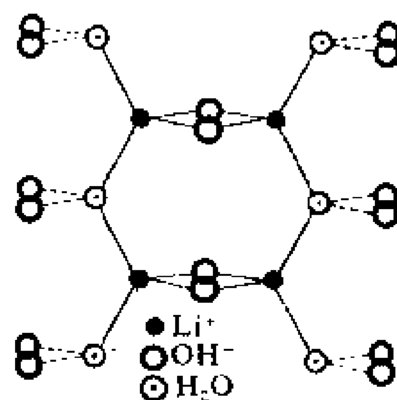


图 13.1. $LiOH\cdot H_2O$ 的结构

个锂离子以及两个氢氧根离子，后者分别来自两个其它的链（图13.1）。

其余的氧化物剧烈地溶于水；过氧化物和超氧化物溶于水时放出氧。相律的研究表明，NaOH 和 KOH 都能形成几种水合物。

13.4. 硫 化 物

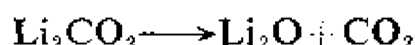
碱金属元素都能形成氢硫化物 MHS，一硫化物 M_2S 和一系列的多硫化物 M_2S_x，x 可以从 2 到 6 。

在相应的氢氧化物水溶液或含水醇溶液中，通入硫化氢使达到饱和，即得到氢硫化物，它能以水合物形式从溶液中结晶出来，例如，$NaHS \cdot 3H_2O$ 和 $KHS \cdot \frac{1}{2}H_2O$。除了对热不稳定的 LiHS 以外，这些氢硫化物可以脱水甚至熔融时也没有明显分解。

碱金属在硫蒸气中燃烧、硫和溶于液氨中的碱金属作用以及熔融碱金属和溶于甲苯中的硫作用都可以生成一硫化物和多硫化物。多硫化物的水合物或醇合物以及在某些情况下的无水化合物，都能由硫溶于氢硫化物或一硫化物的热溶液中制得。钾，铷和铯能生成所有 $x=1$、2、3、4、5 或 6 的硫化物；钠只能到五硫化物，锂的硫化物仅有 $x=1$、2 和 4 。所有的碱金属都能形成两类稳定性比较突出的多硫化物：一类是二硫化物，这对所有碱金属都一样；另一类在锂和钠的情况下为四硫化物，在钾、铷或铯的情况下则为五硫化物。结晶水的含量和溶解度系随金属原子序数的增加而降低，钠和钾之间的递变最显著。

13.5. 含 氧 酸 盐

1070K 时，在氢气流中加热碳酸锂，它就分解成氧化锂：



$$Li_2CO_3 \longrightarrow Li_2O + CO_2$$

这大概是由于小的阳离子对大的复杂阴离子 CO_3^{2-} 有强烈的极化作用促进了这个反应。氧化锂有反式萤石型结构(图 7.19),上述反应所以能进行系由于 (i) 可高度极化的碳酸根离子易失去一个氧离子(ii) 较小的氧离子取代了较大的碳酸根离子可以使电荷中心更加接近,结果使晶格能增加。

由于碳酸锂微溶于水，故可用碳酸钠从锂盐溶液中沉淀出碳酸锂。它能溶解在含有二氧化碳的水中，但不能直接证明能生成固体碳酸氢盐。其余碱金属都能得到固态的碳酸氢盐。铷和铯的碳酸氢盐的溶解度和热稳定性都比钠和钾的碳酸氢盐为大。

已证明十水合物 $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ 含有 $Na_2(H_2O)_{10}^{2+}$ 离子，水分子近似地以八面体配位在钠离子周围，其中两个水分子为两个金属离子所共有。

硝酸锂受热即分解,它和硝酸钙相似,也生成氧化物:



$$4LiNO_3 \longrightarrow 2Li_2O + 2N_2O_4 + O_2$$

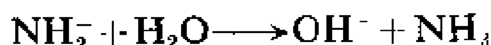
其余碱金属硝酸盐的分解产物是亚硝酸盐和氧。只有锂和钠的硝酸盐能潮解和水合,其余都是无水的化合物。

当磷酸钠加到锂盐的碱性溶液中，就沉淀出正磷酸锂 Li_3PO_4。其余金属的磷酸盐都是可溶性的。

钾、铷和铯的硫酸盐是同晶形和无水的。硫酸钠的溶解度取决于固相的组成,直到 305.44K 时,其溶解度均随温度升高而迅速增加，在这个温度范围内结晶则得到十水合物。高于该温度时溶解度则随温度升高而稍有降低，并分离出细小的无水盐晶体。结晶硫酸锂为一水合物 $Li_2SO_4 \cdot H_2O$，虽然从钠到铯都能形成矾(例如 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)，而 Li_2SO_4 是否形成矾还是可疑的。

13.6. 氮的化合物

所有碱金属元素在氨中加热都生成白色结晶的氨基化物 MNH_2，它们不溶于有机溶剂，在冷水中立即分解：



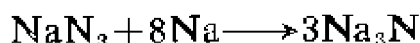
$$NH_2^- + H_2O \longrightarrow OH^- + NH_3$$

只有锂能生成亚氨基化物，它是在减压下将氨基化锂 $LiNH_2$ 加热至接近其 *m. p.* 时制得的：



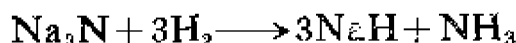
$$2LiNH_2 \longrightarrow Li_2NH + NH_3$$

锂在氮中加热就制得深红色的氮化锂 Li_3N，其余碱金属氮化物需用间接方法制备。将钠和叠氮化钠溶于液氨中，让氨蒸发掉然后温热可制备 Na_3N：



$$NaN_3 + 8Na \longrightarrow 3Na_3N$$

红色固体的 Na_3N 在 423K时分解成金属钠和 N_2，390K 时和氢反应则生成氢化钠和氨：



$$Na_3N + 3H_2 \longrightarrow 3NaH + NH_3$$

显然，锂形成的氮化物比第1族其余金属的氮化物要稳定得多。

13.7. 有机金属化合物

有机金属化合物是碳和金属直接键合的一类化合物，或者习惯上更普遍的是指碳和电负性较低的元素直接键合的化合物，碱金属的有机化合物分成三类：

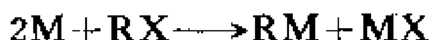
(i) 无色的烷基化物和芳基化物，大部分是共价性的。

(ii) 有色的离子化合物例如 $(C_6H_5)_3C^-Na^+$ 和 $C_6H_5CH_2^-Na^+$。

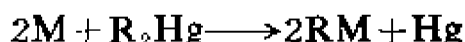
(iii) 烃类（如乙炔和茂）的无色离子化合物，它们具有酸性 (18.2.1)

将金属加入烷基或芳基的卤化物或将金属加入有机汞溶于苯

或醚的溶液中，都能制备碱金属的烷基或芳基化合物：



$$2M+RX\longrightarrow RM+MX$$



$$2M+R_2Hg\longrightarrow 2RM+Hg$$

室温时，锂的化合物除 CH_3Li、C_2H_5Li 和 C_6H_5Li 为固体外，其余都是液体。C_2H_5Li 在烃的溶液中是六聚物，t-BuLi 是四聚物，Li 原子和碳原子占据在互相穿插的四面体的顶点。通常在环己烷和苯中没有支链的烷基锂系以六聚体出现，而 α-或 β-碳原子上有支链则有利于形成四聚体。质谱测定法表明：乙基锂的蒸气主要含有六聚体和四聚体；可能以多中心键结合。

CH_3Li 结构的X射线分析已经表明：其固体含有如图 13.2 所示的$(CH_3Li)_4$单元。锂原子以正四面体排列，碳原子则排列在和前一四面体互相穿插的第二个四面体中，后一四面体的顶角正对前一四面体的四个面心。C—Li 间距离为 228pm，可认为每个碳原子和三个锂原子形成了一个四中心键。

其余碱金属的烷基和芳基化物都是无色、无定形的固体，不溶于有机溶剂。它们与锂的化合物相似，热稳定性差，在水中强烈水解，大多数在空气中能自燃。这些化合物能引发苯乙烯和相似物质的聚合。

烷基化物的结构测定指出，当大的金属原子和小的烷基结合

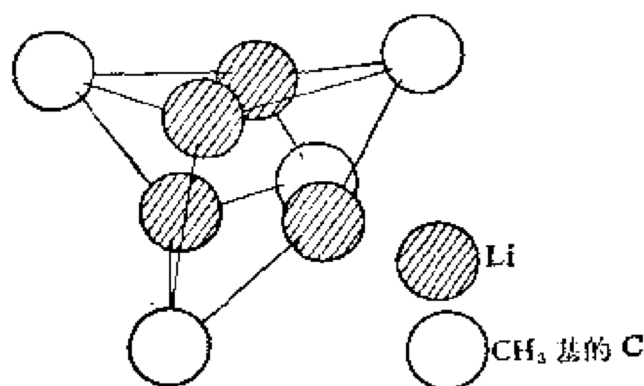


图 13.2. 四聚甲基锂

时，这些化合物的离子性最强。因此用 Me_2Hg 和在戊烷中的钠钾合金作用，所制得的 CH_3K 具有 NiAs 型结构，而从钠和 Et_2Hg 制得的 C_2H_5Na 则能析出斜方晶体，它具有层状结构。如图 13.3 所示。

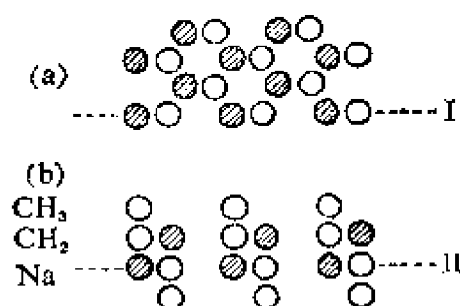


图 13.3. 斜方晶体 NaEt 的层状晶格。(a)通过 II 在(b)中的层状平面图。(b)通过 I 在(a)中的层状正视图。

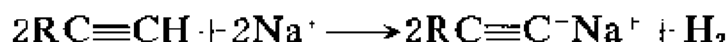
有色的离子化合物例如 $Ph_3C^-Na^+$ 可用碱金属处理卤化物制得：



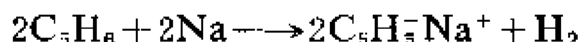
$$Ph_3CCl+2Na \longrightarrow Ph_3C^-Na^+ + NaCl$$

它们溶解于醚中时通常成为导电性溶液。几乎可以肯定，由于遍及芳香体系上的负电荷的离域化作用使阴离子得以稳定。

碱金属与酸性碳氢化合物在液氨或二甲替甲酰胺等溶剂中的作用为：



$$2RC\equiv CH+2Na^+ \longrightarrow 2RC\equiv C^-Na^+ + H_2$$



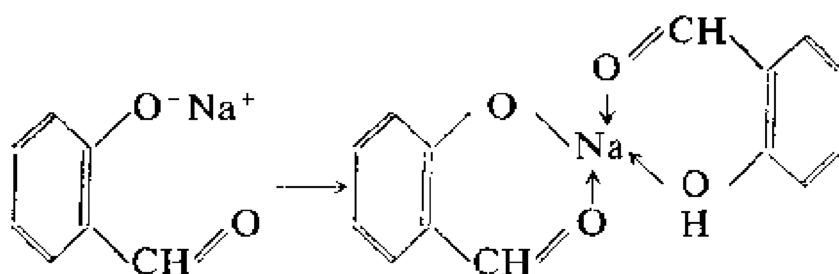
$$2C_5H_6+2Na \longrightarrow 2C_5H_5^-Na^+ + H_2$$

产物是无色固体。

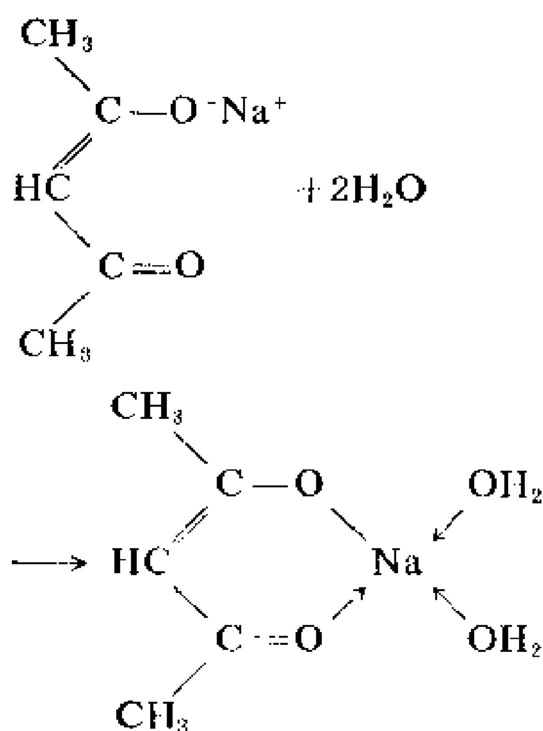
13.8. 络 合 物

虽然碱金属阳离子的大小和电子构型都不致使它们和配位体形成络合物，但是螯合基团迫使它们具有一些接受体的性质。因而当氢氧化钠加到水杨醛中首先生成钠盐，再和一个水杨醛分子

结合成一共价性化合物:



通过水合作用有时也得到相似的结果。乙酰丙酮的钠衍生物,其无水物为类盐型的物质,但其二水合物则显出共价性,能溶于像甲苯之类的非极性溶剂中。



近来络合剂已得到发展,它们能使碱金属盐溶于象氯仿之类的非极性溶剂中;这些络合剂围绕在金属离子周围使这些金属离子从溶剂中有效地隐蔽起来。

被称为二苯并-18-冠-6 (dibenzo-18-crown-6) (图 13.4) 的环状聚醚和 RbSCN 作用生成 1:1 络合物,已经证明它的结构如图13.5 所示,其中Rb 原子被六个共平面的氧原子所配位,有机分

子围绕在氧原子周围。不仅碱金属盐类，而且大多数碱土金属和一些过渡金属也能和大环的聚醚生成 1:1 络合物。

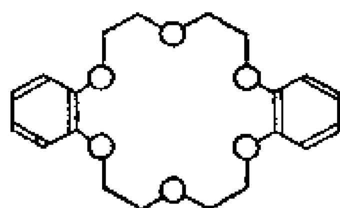


图 13.4. 二苯并-18-冠-6

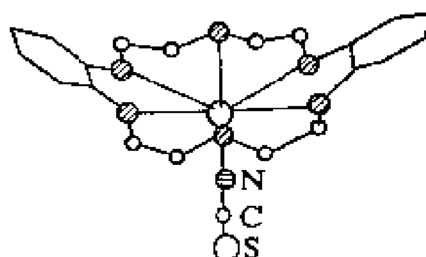


图 13.5. RbSCN 和二苯并-18-冠-6 1:1 络合物

含有除氧以外的其它原子的大环体系更具有重要性，因为它们所形成的配位体能完全包住阳离子而不仅仅是围绕着它们。这样形成的络合物就叫做隐合物(cryptates)(希腊语 *kryptus* = 隐藏 hidden)，因为金属离子被配位体封闭而从溶剂中有效地隐蔽起来。如图 13.6 所示的化合物 $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$ 将能使碱金属或碱土金属的盐迅速以隐合物的形式萃取到氯仿中。

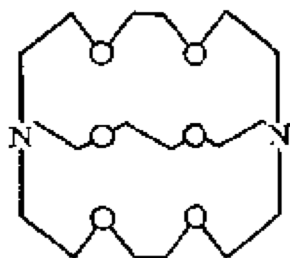


图 13.6. 形成隐合物的配位体 $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$

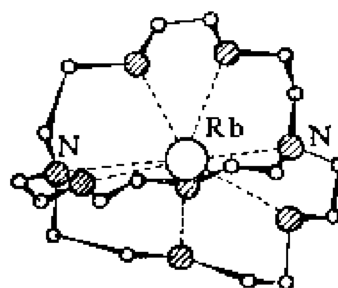
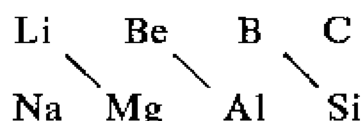


图 13.7. 在隐合物$[RbC_{18}H_{36}N_2O_6]SCN\cdot H_2O$中 Rb^+ 离子的环境

硫氰酸铷和 $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$ 反应生成一种晶形固体$[RbC_{18}H_{36}N_2O_6]SCN\cdot H_2O$。已经证明在隐合物中的铷离子是被距离为 289—291pm 的六个氧原子和距离为 300pm 的两个N原子所包围。这八个原子形成一个略畸变的双帽三角棱柱的角顶，这种三角棱柱封闭了铷原子(图 13·7)

13.9. 锂和镁的相似性

周期表第2周期的一个特色是各个元素的化学和第3周期较高一族元素的化学呈现相似性。通常就称为“对角线相似”:



通常,同一周期从左到右阳离子电荷增加所以其极化力也增大,但同一族中自上而下因为离子半径增加故极化力减小。当两种改变同时发生时,一种作用至少是部分补偿了另外一种作用,故使性质没有明显的改变。可引用锂和镁之间来说明这点,其相似性如下:

(i) 当金属燃烧时,生成正常氧化物而不生成过氧化物;

(ii) 碳酸盐和硝酸盐的不稳定性;

(iii) 单质和碳、氮直接化合而生成碳化物和氮化物;

(iv) 碳酸盐和磷酸盐的不溶性;

(v) 离子的强烈水合作用;

(vi) 盐的溶解度,例如氯化物在有机溶剂中的溶解度;

(vii) 大多数烷基化物在有机溶剂中的溶解度高。

进 修 读 物

Chemical Society Special Publication No. 22, The alkali metals, London, 1967.

F. M. Perel' man, Rubidium and caesium, Pergamon, Oxford. 1965.

M. C. R. Symons, Nature of metal solutions, Quart. Rev., 13 (1959) 99.

M. C. R. Symons and W. T. Doyle, Colour centres in alkali halide crystals, Quart. Rev., 14 (1960) 62.

D. S. Laidler, Lithium and its compounds, Royal Institute of Che-

mistry, Monograph No. 6, London, 1957.

R. J. P. Williams, The biochemistry of sodium, potassium, magnesium and calcium, Quart. Rev., 24(1970)331.

M. R. Truter, Crystal chemistry of d° cations, Chem. Brit., 7 (1971) 203.

K. E. Chave, Chemical reactions and the composition of sea water, J. Chem. Ed., 48 (1971) 149.

W. A. Hart, O. F. Beumel, Jr. and T. P. Whaley, The chemistry of lithium, sodium, potossium, rubidium, caesium and francium, Pergamon, Oxford, 1975.

P. B. Chock and E. O. Titus. Alkali metal ion transport and biochemical activity. Prog. Inorg. Chem., 18 (1973) 287.

第十四章　铍、镁和碱土金属(IIA族)

14.1. 元　　素

铍和镁在物理性质和化学性质两方面都与同族下面的元素不同。后者统称为碱土金属，它们在潮湿空气中很快腐蚀，铍和镁则和它们不同、因此可作为轻合金的主要成分。此外，这两种金属能形成许多共价化合物，而碱土金属的化合物主要是由它们的两价阳离子所形成。

这些元素原子的性质如表 14.1 所示。在铍原子中作用于 2s 电子的有效核电荷比锂原子中大得多，因而铍原子小，其第一电离能大。极小的铍离子产生很强的极化力致使 Be^{II}的化合物几乎完全是共价性的。此外，如果有富电子的配位体存在，则通过配位体供给电子以及利用 sp^3 杂化轨道，其共价键的数目还可增加到 4 。在这方面铍和这族中其它元素很不相同。从 Ca 到 Ra，这些元素的第一、第二电离能小，虽然 M^{2+} 离子比第 IA 族中相应的 M^+离子小，但它们的极化率低，所以形成的化合物主要为离子型。Mg^{2+}

表 14.1　元素原子的性质

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Z	4	12	20	38	56	88
电子构型	[He]$2s^2$	[Ne]$3s^2$	[Ar]$4s^2$	[Kr]$5s^2$	[Xe]$6s^2$	[Rn]$7s^2$
$I(1)$kJ·mol^{-1}	898	736	589	548	503	509
$I(2)$kJ·mol^{-1}	1762	1449	1144	1060	960	975
M^{2+}的离子半径/pm	31	65	99	113	135	148
金属半径/pm	112	160	197	216	222	

离子的性质介于 Be^{2+} 和 Ca^{2+} 之间，镁在形成＋2价化合物时，可以从共价型的二烷基镁到离子型的 MgO。在 IIA 族金属的化合物中，唯一重要的是＋2的氧化态；这一族＋1价元素的化合物很不稳定，容易发生歧化作用。

因为它们的原子较小，这些金属比 IA 族金属密度较大，有较高的 *m.p.* 和 *b.p.*（表 14.2）。电对 M^{2+}/M 的 E^0 值说明这族金属几乎和碱金属一样具有强的还原性，但 Be 和 Mg 在潮湿空气中不易腐蚀，因为表面上牢固地粘附着氧化膜可保护下面的金属。

表 14.2　元素的物理性质和电极电位

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
密度 g/cm^{-3}	1.85	1.74	1.54	2.54	3.6	5
m.p./K	1550	922	1112	1041	1000	970
b.p./K	3240	1378	1767	1654	2122	1973
E^0, $M^{2+}/M/V$	−1.85	−2.37	−2.87	−2.89	−2.90	

IIA 族的单质有不同的结构，固态 Be 和 Mg 具有 h.c.p. 晶格，而 Ba 为 b.c.c. 结构。Ca 和 Sr 在常温下具有 c.c.p. 结构，在 500K 左右时则转变为 h.c.p. 结构，接近它们的熔点时就转变为 b.c.c. 结构。特别是这族下面的元素比碱金属硬得多。

在适当温度下，本族金属与氧、硫、氮以及卤素能直接化合。Ca、Sr、Ba 与氢在常压下加热也能反应，但 Mg 只有在 20MPa 下才反应，而 BeH_2 则不能直接制得。Ca、Sr、Ba 能从冷水中放出 H_2，但只有汞齐化的 Mg 由于能防止形成保护性氧化膜才能从水中放出 H_2。Mg 能在水蒸气中燃烧，而 Be 即使在红热时也不能反应。这些金属一般溶于稀酸，但 Be 被 HNO_3 所钝化。Be 可溶于碱金属氢氧化物，在这方面和其它几个 IIA 族金属不同而和 Al 相似。Ca、Sr、Ba 微溶于液 NH_3 得到有色溶液，它们比碱金属的氨

溶液更易放出氢气。

铍（占岩石圈的 $6\times10^{-4}\%$）的唯一工业来源是绿柱石 $Be_3Al_2Si_6O_{18}$。绿柱石经熔化并于水中骤冷后就能溶于浓硫酸而得到含铍、铝以及碱金属的硫酸盐溶液。加入 $(NH_4)_2SO_4$ 可使铝成为微溶的铵铝矾 $NH_4\cdot Al(SO_4)_2\cdot12H_2O$ 而被除去。然后从溶液中结晶出 $BeSO_4$ 再使之转变成 BeO（图 14.1）。

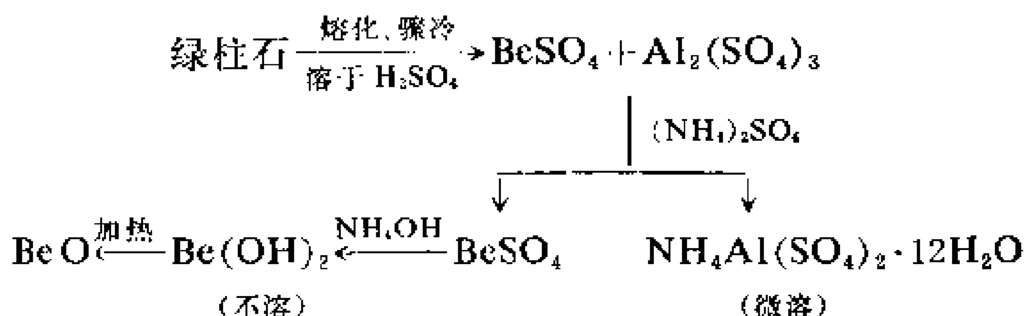


图 14.1. 用硫酸盐法从绿柱石制取 BeO

另外，将 Na_2SiF_6 与绿柱石粉末的压块加热至 1000K。从烧结物中用水提取出氟铍酸钠 Na_2BeF_4，大部分的 Al 和 Si 则残留在不溶性的化合物中，提高 pH 值可从溶液中沉淀出粗制的 $Be(OH)_2$，用 NaOH 使粗制 $Be(OH)_2$ 转变为 Na_2BeO_2，过滤并使 Na_2BeO_2 水解，$Be(OH)_2$ 就重新沉淀而纯化。

其它铍的化合物和金属铍系由氢氧化物制得（图 14.2）

$$BeSO_4\cdot4H_2O \xleftarrow{H_2SO_4} Be(OH)_2 \xrightarrow[1100K]{CCl_4} BeCl_2$$

$$Be(OH)_2 \xrightarrow{HNO_3} Be(NO_3)_2\cdot4H_2O$$

$$Be(OH)_2 \xrightarrow{\text{溶于}NH_4HF_2\text{，蒸发至干}} (NH_4)_2BeF_4 \xrightarrow{1250K} BeF_2$$

$$BeCl_2 \xrightarrow{\text{与NaCl熔融、电解}} Be \qquad BeF_2 \xrightarrow{Mg>1200K} Be$$

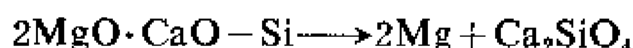
图 14.2. 从 $Be(OH)_2$ 生成铍和某些铍的化合物

金属铍是在真空中熔融提纯，并在氩存在下铸造。它有高的抗张强度，但迄今所得最纯的铍仍具脆性。将压紧的铍粉末在 1420K 烧结，可大大改进其机械性能。X 射线对铍的穿透力使 Be

成为一种有用的窗口材料。而它的高 *m.p.* 和低中子俘获截面，特别是铍在空气中至少加热到 870K 时仍被氧化膜所保护，使铍可用于核能工业中。它在合金中的应用逐渐增加，含 2～2.25%Be 和0.25～0.5%Ni 的铍铜合金特别硬，具有高弹性。BeO 具有可用于原子反应堆中的陶瓷性质。

镁（占地壳的 1.93%）存在于菱镁矿 $MgCO_3$，白云石 $MgCa(CO_3)_2$，硫镁矾 $MgSO_4 \cdot H_2O$，光卤石 $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ 以及许多硅酸盐中。白云石与 $CaCO_3$ 或 $MgCO_3$ 不是同晶型的，其组成通常很接近于 $MgCa(CO_3)_2$，看来是一个明显的化合物。绿色植物的叶绿素是含镁的化合物。氯化镁是从光卤石制得，当矿物熔融时氯化镁就以固相析出。

目前，在 1430K 和100 Pa 下，于镍-铬钢的曲颈甑中用硅铁还原锻烧过的白云石以制备镁。实际上其反应为：



$$2MgO \cdot CaO + Si \longrightarrow 2Mg + Ca_2SiO_4$$

它在热力学上有相当重要的意义。产物保持低的化学势是由于：

(a) 反应在极低的压力下进行，使镁蒸气的分压小；

(b) 原料用锻烧过的白云石代替 MgO，得到的生成物是硅酸钙而不是二氧化硅。

因此，在较低温度 1430K 下获得有利的反应自由能。

镁蒸气在钢管冷凝器中冷凝。此法得到的镁(99.98%Mg) 的纯度比电解法更高。

镁用于轻合金中，特别是与铝也可与 Zn、Mn、Sn、Zr 和 Ce 组成合金。Mg 是一种很好的还原剂，在有石墨衬里的封闭的钢反应器中把镁屑与 UF_4 共热，可制成短的铀条。

钙(占岩石圈的 3.4%)以碳酸盐存在于霰石、方解石、石灰岩、白垩、大理石中，并以硫酸盐存在于硬石膏 $CaSO_4$、石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 中。它们全部是蕴藏丰富且广泛分布的。金属钙既可用电

解熔融氯化物 $CaCl_2$ [苏尔未(Solvay)法付产品] 制得，也可在 1470K 和 100Pa 下，在镍-铬钢的曲颈甑中用铝还原锻烧过的石灰石制得。实际的反应如下:



$$6CaO+2Al \longrightarrow 3Ca+Ca_3Al_2O_6$$

蒸馏出来的钙的纯度约为 99%，主要杂质是镁。

CaO 和 CaF_2 具有高的生成自由能，故钙为一种强还原剂。它已用来制备一些金属，如 V、Zr、Th、U、Y 和镧系元素。也可用以除去氩中的氮。

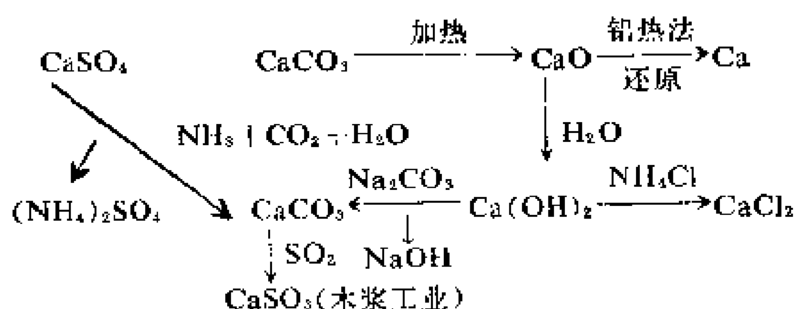


图 14.3. 从硬石膏和石灰石制取钙化合物

锶（占岩石圈的 0.02%）存在于菱锶矿 $SrCO_3$ 和天青石 $SrSO_4$ 中。金属锶除了用于焰火的制造外，没有经济价值。放射性锶-90 的半衰期较长，是铀裂变的危险产物，它容易被骨头中的钙同化并掺合。

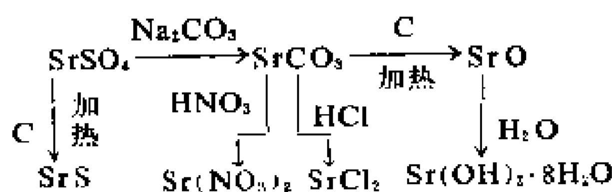


图 14.4. 几种锶化合物的化学

钡（占岩石圈的 0.04%）以重晶石 $BaSO_4$ 广泛地存在于矿脉中，它有时受大气的作用可转化为碳酸钡矿 $BaCO_3$。图 14.5 表示从硫酸盐和碳酸盐生产钡化合物的反应。$BaCO_3$ 用来除去进入氯碱电解槽溶液中所含的硫酸根离子。沉淀硫酸钡用来作为纸张的

填料和白色颜料。

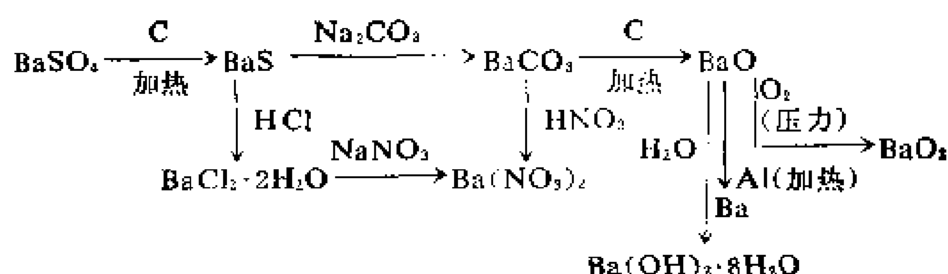


图 14.5. 从重晶石制备钡和几种钡的化合物

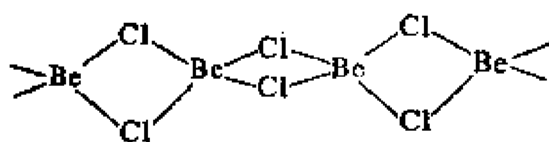
镭从沥青铀矿 U_3O_8 中获得，在铀矿中 ^{238}U 蜕变时形成镭，平衡比是 3.4×10^{-7}。当 $BaCl_2$ 加入到这种矿石的硫酸提取液中，镭的硫酸盐就与 $BaSO_4$ 共沉淀。加入 NaOH 煮沸以除去铅后，与碳酸钠共熔使硫酸盐转变为碳酸盐，再溶于 HCl 就得到氯化物。使氯化物分级结晶除去大部分钡；将氯化物转变为溴化物以后，再用分级结晶法能使剩下的钡最后分离。

14.2. 卤 化 物

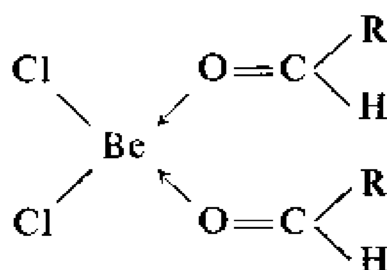
与ⅠA 族卤化物不同，本族的某些卤化物仅为很弱的离子型，特别是铍的卤化物。极少数金属氟化物在溶液中不完全电离，BeF_2 就是其中之一。固态氟化铍通常以无规则结构的玻璃态变体存在而不是以晶体存在。它有吸湿性且易溶于水，因为 Be^{2+} 的溶剂化能很大，超过了高晶格能的作用。四氟络铍酸根离子 BeF_4^{2-} 在溶液中如同在晶体中一样稳定；它的化合物在结构和溶解度方面与硫酸盐相似。有几种化合物已知为 $M_2^{I}M^{II}(BeF_4)_2\cdot6H_2O$ 型，与软钾镁矾 $K_2Mg(SO_4)_2\cdot6H_2O$ 类似。

镁和碱土金属的氟化物是难溶的。MgF_2 和 KF 形成 K_2MgF_4，但 MgF_4^{2-} 离子在溶液中不存在。镁和卤素离子形成许多复盐，但很少形成真正的络合物。

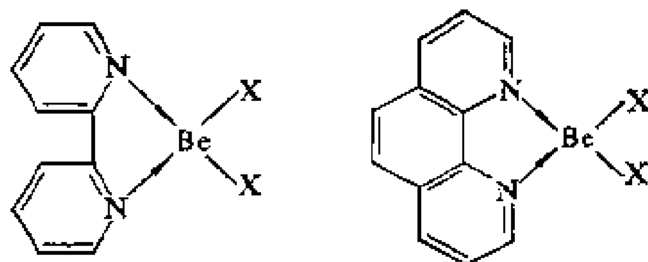
氯化铍以固态聚合物存在，含有下列形式的链：



在铍周围形成不规则的四面体配位，相邻的 $Be\langle{}^{Cl}_{Cl}\rangle Be$ 平面互成 90°，ClBeCl 角是 98° 而不是 109.5° 的正四面体角。气态（*b. p.* 761K）氯化铍没有偶极矩，它的分子是线型的，相应于 Be 的 sp 价态。在熔融状态（在 678K）时，$BeCl_2$ 的导电性介于典型离子型卤化物（NaCl）和共价型卤化物（CCl_4）之间，它是具有这种导电性的少数的卤化物之一。这种化合物可溶于有机溶剂，同时象 $AlCl_3$ 一样能催化付列德尔-克拉夫茨（Friedel-Crafts）反应；因此它是作为一种路易斯（Lewis）酸。醛、酮、醚容易与无水 $BeCl_2$、$BeBr_2$、BeI_2 络合。



BeX_2（X = Cl、Br 或 I）与联吡啶或邻二氮杂菲的络合物：



由于电荷转移而产生颜色（6. 6. 3）。在这些络合物中，由于 sp^3 杂化轨道结果在 Be 原子周围有四个键形成四面体排列。

氯化铍形成许多复盐如 Na_2BeCl_4，但 $BeCl_4^{2-}$ 离子在溶液中

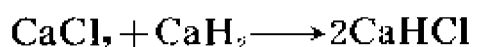
不存在，而BeF_4^{2-}则能存在于溶液中。氯化铍有一种水合物$BeCl_2\cdot4H_2O$，一种极稳定的四氨络合物$Be(NH_3)_4Cl_2$和一种乙二胺螯合物$Be(en)_2Cl_2$。Be^{2+}通常很易形成4配位络合物；几乎所有铍的无机盐为四水合物，其中含$[Be(H_2O)_4]^{2+}$离子。水合的水结合得很牢；例如$Be(H_2O)_4Cl_2$甚至在装有P_2O_5的容器中保持几个月也几乎不失水。水合的铍离子在水中的离子迁移率很低；这种溶液具有高粘度和反常的渗透压。本族的大离子如Ba^{2+}与水分子不形成配位键，溶剂化力为离子-偶极型(4.1.8)在水溶液中的水合数较小。

氯化镁与醚、醛、酮形成络合物，它们和$BeCl_2$的相应络合物相似。氯化镁有几种水合物。

$MgBr_2$和$MgCl_2$溶于许多有机溶剂，甚至锶和钡的卤化物(氟化物除外)也颇溶于酒精，在这方面和锂相似。

在Ca、Sr、Ba的卤化物中，氟化物以及$SrCl_2$具有萤石型晶格，但$CaCl_2$和$CaBr_2$则为略畸变的金红石型结构，CaI_2具有碘化镉的层状晶格，$SrBr_2$、$BaBr_2$和BaI_2更为复杂；一般地说，共价性随$r_{X^-}/r_{M^{2+}}$比值增加而增加。

在1170K于氢气中，钙、锶、钡的卤化物与它们的氢化物反应得到类云母的固体，它具有PbClF型结构。

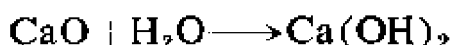


$$CaCl_2+CaH_2\longrightarrow2CaHCl$$

14.3. 氧　化　物

本族元素除了BeO具有纤维锌矿型晶格(4:4配位)外，所有正常的氧化物均具有氯化钠型结构(6:6配位)。这些化合物是强烈放热的，其ΔH_f从-550至$-700kJ\cdot mol^{-1}$。BeO不与水作用；即使Be^{2+}的水合焓很大，显然也不足以克服高晶格能的稳定作用。只有在低温下制得的MgO能与水反应，但所有碱土金属的

氧化物容易熟化：



$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

氢氧化物的溶解度随分子量增加而增加。一氧化物 SrO 和 BaO 与氧在加压下加热就转变为过氧化物：



$$2BaO + O_2 \rightleftharpoons 2BaO_2$$

O_2^{2-} 离子的稳定性显然是由于这些阳离子的极化力比同族中前面元素阳离子的极化力为低。当 H_2O_2 加到 Ca、Sr、Ba 的氢氧化物的冷饱和溶液中时，就形成 $MO_2 \cdot 8H_2O$ 的过氧化物水合物；这些水合物脱水时，可以不分解。所有这三种无水过氧化物都是在四方晶系的碳化钙型晶格中含有 O_2^{2-} 离子。

14.4. 氮的化合物

这族金属与氮在加热情况下化合得到固态氮化物 M_3N_2。铍在 1170K 时发生反应，但其它金属在比 1170K 低得多的温度下就发生反应。Be_3N_2 水解很慢，但在酸或碱的水溶液中就非常快地水解。其它氮化物则很快水解：



$$Mg_3N_2 + 6H_2O \longrightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$$

镁与碱土金属溶于液氨中。已经证明钙的液氨溶液的摩尔消光系数两倍于第Ⅰ族任何金属的液氨溶液(6.4)。这可能由于钙溶液中所含的溶剂化电子的浓度为两倍：



$$Na \xrightarrow{NH_3} Na(NH_3)_x^+ + e(NH_3)_y$$



$$Ca \xrightarrow{NH_3} Ca(NH_3))_x^{2+} + 2e(NH_3)_m$$

蒸发这些金属在氨中的溶液可得到氨基化物，但 $Mg(NH_2)_2$ 最好的制法是将 NH_3 通入 $MgEt_2$ 在醚中的溶液。氨基镁在赤热时分解为氮化物：



$$3Mg(NH_2)_2 \longrightarrow Mg_3N_2 + 4NH_3$$

但氨基钙和氨基锂相似，第一个产物为亚氨基钙：



$$Ca(NH_2)_2 \longrightarrow CaNH + NH_3$$

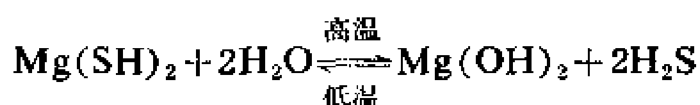
14.5. 硫 化 物

铍在硫蒸气中燃烧生成 BeS。它虽然象 BeO 一样与水不反应，但不能用湿法制得。用同样方法由金属镁与硫制得的硫化镁则迅速水解：



$$2MgS + 2H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + Mg(SH)_2$$

氢硫化镁是可溶的，下述可逆反应



$$Mg(SH)_2 + 2H_2O \underset{低温}{\overset{高温}{\rightleftharpoons}} Mg(OH)_2 + 2H_2S$$

提供了纯化硫化氢的方法。Ca、Sr、Ba 的硫化物是用碳还原硫酸盐制得。它们象 MgS 一样水解。

第 IIA 族金属的硫化物、硒化物、碲化物的结构说明了阳离子/阴离子大小比对配位数的影响(表 14.3)。

多硫化物研究硫化钡-硫的混合物证明有 BaS_2 和 BaS_3 存在，它们在各自的 *m. p.* 时都不稳定。当硫加到沸腾的 $Ba(SH)_2$ 水溶液中时硫就溶解，冷却时橙红色的 $BaS_4 \cdot H_2O$ 晶体和少量黄色 $BaS_3 \cdot 3H_2O$ 一起析出。

表 14.3 IIA 族元素的硫化物、硒化物、碲化物的结构和配位

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
硫化物	B	R	R	R	R
硒化物	B 和 W	R	R	R	R
碲化物	W	B	R	R	R
结　构	B＝闪锌矿	W＝纤维锌矿		R＝岩盐	
配　位	4:4	4:4		6:6	

本族其它元素的多硫化物尚未制得。

14.6. 碳 化 物

CaO、SrO、BaO 与碳在电炉中反应得到离子型的乙炔化物 MC_2。金属镁与碳在 770K 反应得到 MgC_2，它也是乙炔化物，但在高温下与过量的碳反应则生成 Mg_2C_3 化合物，它水解时放出丙炔故认为它含有 C_3^{4-} 离子。



$$C_3^{4-}+4H_2O\longrightarrow CH_3C\equiv CH+4OH^-$$

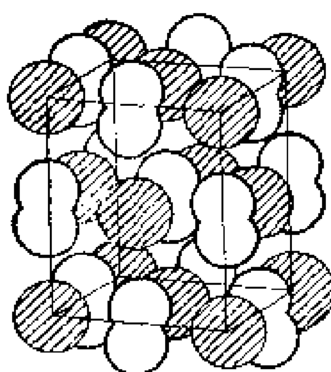


图 14.6. C_2^{2-} 离子和 Ca^{2+} 离子在 CaC_2 中的排列

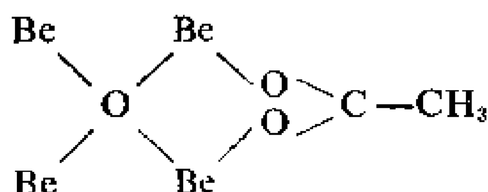
14.7. 含 氧 酸 盐

本族碳酸盐的稳定性随分子量的增加而增加，即随阳离子增大而增加。可溶性碳酸盐加到铍盐溶液中得到不定组成的碱式碳酸盐。用相似方法处理镁盐则产生碳酸盐 $Mg(OH)_2\cdot(MgCO_3)_4\cdot xH_2O$，式中 $x=4$ 或 5 取决于沉淀的温度。将 CO_2 通入上述悬浊液中则得到溶液，可能不是酸式碳酸盐；将所得溶液温热到 320K 就析出 $MgCO_3\cdot 3H_2O$。从 $MgSO_4$ 和碳酸氢钠的溶液中可得到相同的正交晶体水合物。碳酸钠从溶液中沉淀出 Ca、Sr、Ba 的无水碳酸盐。它们的热稳定性用在 1070K 时的分解压表示：$CaCO_3$ 22.2kPa，$SrCO_3$ 93Pa，$BaCO_3$ 4Pa。所测得 $MgCO_3$ 的一个分解压数据不适用，但它的热稳定性肯定比 $CaCO_3$ 小。这种趋势

与ⅠA 族碳酸盐相似，其原因也相似(13.5)。

两价阳离子的碳酸盐，当离子半径为 78 至 100Pm 时为六方晶体，在 100 至 143Pm 之间则为正交晶体。Ca^{2+} 的半径为 99Pm，能以六方晶体(方解石)和正交晶体(霰石)两种晶形存在。

氯化铍溶解于乙酸乙酯及四氧化二氮的混合物中得到稻草色的 $Be(NO_3)_2 \cdot 2N_2O_4$ 结晶。该物质在真空中加热，首先分解为非挥发性的无水硝酸盐 $Be(NO_3)_2$，然后生成挥发性的硝酸氧铍 $Be_4O(NO_3)_6$。这种结构与大家熟悉的乙酸氧铍 $Be_4O(CH_3CO_2)_6$ 非常相似，其中氧原子位于铍原子所组成的四面体的中心，乙酸根沿着四面体的边形成六个螯形环：下面的部分化学式仅表示出其中的一个环：



在 $Be_4O(NO_3)_6$ 中硝酸根在铍原子之间形成桥(图 14.7)：

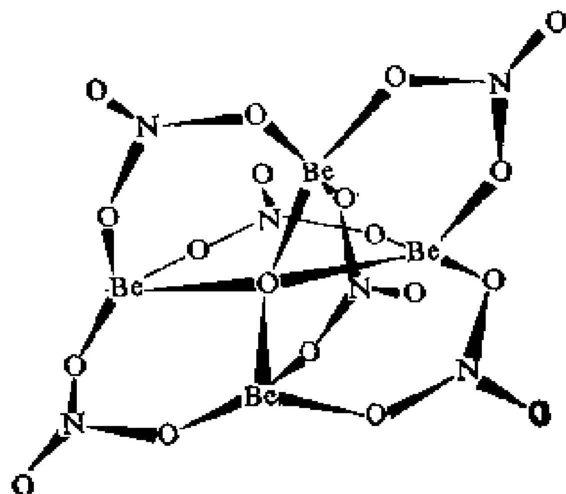
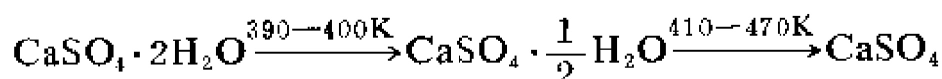


图 14.7. 硝酸氧铍(碱式硝酸铍)

象乙酸氧铍和类似的化合物一样，硝酸氧铍也是挥发性的，但不同点是它不溶于非极性溶剂如 CCl_4 和 C_6H_6。

硫酸盐的水合作用和溶解度是有趣的。在 $BeSO_4$—H_2SO_4—H_2O 体系中，在 362.1K 以下其稳定晶形为 $BeSO_4 \cdot 4H_2O$，此温度以上则为 $BeSO_4 \cdot 2H_2O$；没有证据说明一水合物的存在。$MgSO_4$ 有许多水合物。$BeSO_4$ 和 $MgSO_4$ 易溶于水。$CaSO_4$ 的溶解度低，但仍能察觉到，它的二水合物即石膏易脱水：



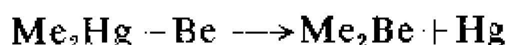
$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{390-400K} CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O \xrightarrow{410-470K} CaSO_4$$

石膏晶体由于其层状晶格结构故易于解理，Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 一起形成独立层，独立层之间靠水分子与硫酸根离子中的氧原子所形成的氢键而结合。每个水分子有最邻近的一个 Ca^{2+} 和二个氧原子。与硫酸钙相反，硫酸锶和硫酸钡是无水的而且是难溶的：在 288K 时 $CaSO_4$ 为 2×10^{-3}，$SrSO_4$ 为 1×10^{-4}，$BaSO_4$ 为 2.4×10^{-6}（全部以溶质重量/溶剂重量表示）。

14.8. 有机金属化合物

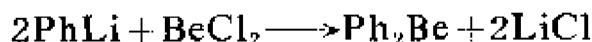
铍

烷基铍是液体或低熔点固体，由 $BeCl_2$ 与烷基锂作用或用金属铍与二烷基汞温热制成：



$$Me_2Hg + Be \longrightarrow Me_2Be + Hg$$

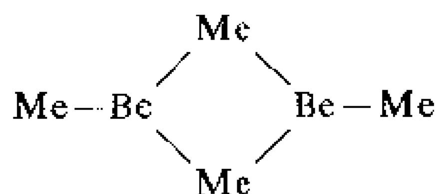
芳基化物最好是在醚溶液中制备，LiCl 可从醚溶液中析出：



$$2PhLi + BeCl_2 \longrightarrow Ph_2Be + 2LiCl$$

烷基化物和芳基化物在空气中都能自燃，遇水则剧烈水解。

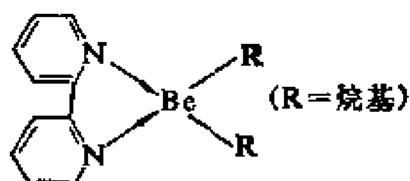
二甲基铍是固态聚合物但其蒸气含二聚物。



用三中心键（11.5.2）可以说明甲基桥。二异丙基铍在苯中是二聚

物。将它加热就转变为聚合物$[(CH_3)_2CHBeH]_n$。但二特丁基铍在 370K 时热解得到 BeH_2 和$(CH_3)_2C=CH_2$。二特丁基铍和较高级的烷基金属化物似乎没有聚合的趋势。

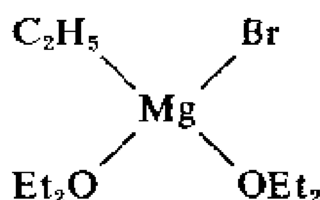
烷基铍与联吡啶或邻二氮杂菲这些含氮配位体反应就得到深色化合物:



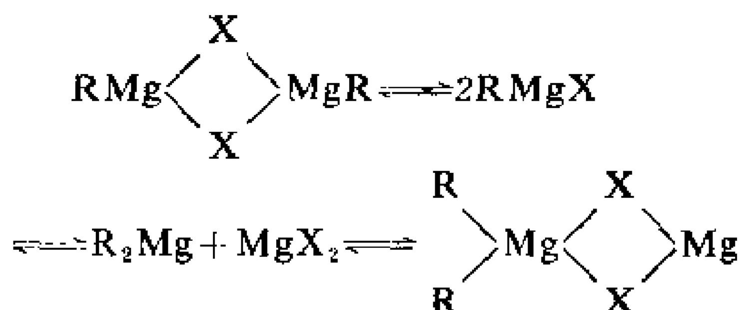
它们的颜色可能由于电子从 Be—C 键转移到氮配位原子最低能级的空轨道上所致。

镁

大家熟悉的有机镁化合物为格林尼亚 (Grignard)试剂，通常写成 RMgX (R=烷基或芳基，X=Cl、Br 或 I)。它们是将烷基或芳基卤化物的乙醚溶液经小心干燥，再与镁作用制得。未溶剂化的 RMgX 不能从醚溶液中游离出来。但曾应用 X 射线衍射对某些晶形醚合物进行研究。在 $C_2H_5MgBr \cdot 2Et_2O$ 中，一个碳原子、一个溴原子和两个氧原子系以四面体与镁原子配位:



已知格利雅试剂的溶液在平衡时含有各种分子，忽略其溶剂化作用，可用通式表示如下:



各种分子的比例取决于 R 和 X 的性质、溶剂、浓度和温度。

二烷基和二芳基的镁化合物与对应的铍化合物相似也可用类似的方法制得。$(C_2H_5)_2Mg$ 为链状聚合物，其结构与 $(C_2H_5)_2Be$ 相似。

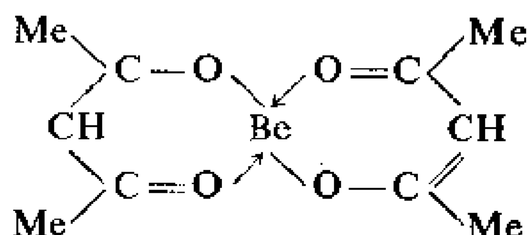
镁与茂反应得到无色离子型的$(C_5H_5)_2Mg$，它具有象二茂铁的夹心结构。

钙、锶、钡

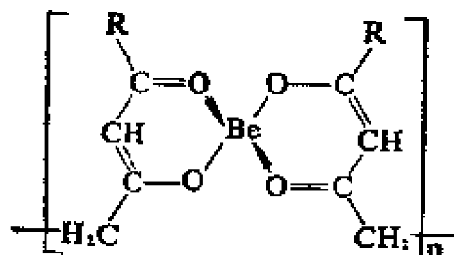
这些元素的有机金属化合物不重要，但茂基金属化合物是有趣的。它们可由茂在～570K 时和氢化物作用或在二甲替甲酰胺中与金属 Ca 或 Sr 作用制得。

14.9. 络 合 物

铍与含氧配位体形成中性螯合物。例如双-乙酰丙酮铍是将



$Be(OH)_2$溶于稀乙酸中，再用乙酰丙酮溶液处理所制成。下列线型螯合聚合物已能制得：



铍与螯合的含氧配位体也可形成络阴离子。$Be(OH)_2$ 溶于

邻苯二酚的碱溶液就得到 $\left[\text{(O, O) Be (O, O)} \right]^{2-}$ 的盐。镁化合物易水合，无水卤化镁可与醛、酮、醚形成加成化合物，其结构与 Be 的相应化合物相似。此外，镁的络合物很少且不稳定。

钙、锶、钡形成一些特征不明显的 β-二酮络合物和较不稳定的氨络合物，正如离子的水合作用所表现的那样，共价性的趋势随阳离子的增大而减少。用乙二胺四乙酸钠盐 EDTA 测定镁和钙，可能形成螯合物，其稳定性由于 5 员环的存在而增加。

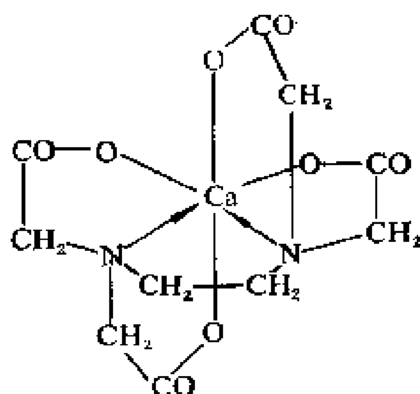


图 14.8. 钙 EDTA 络合物（二价负离子）

14.10. 铍和铝的相似性

Al^{3+} 的半径虽然比 Be^{2+} 大得多，但由于 Al^{3+} 离子的电荷数较多，故它的极化力与 Be^{2+} 几乎相同。由于这两种元素之间的相似性，以前曾认为铍属于第 III 族元素。它的低的原子热容支持了这种概念，直至 1871 年门捷列夫才正确地把铍元素排在第II族中——这是周期分类的早期的一个胜利。铍与铝之间对角线的相似性（对照13.9）仍然存在：

(i) 这两种金属的标准电极电位大致相近（Be^{2+}/Be—1.85V；

Al^{3+}/Al—1.66V)。

(ii) 硝酸能使这两种金属钝化。

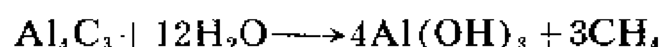
(iii) 这两种金属都溶于苛性碱中放出氢。

(iv) 它们的卤化物在有机溶剂中的溶解性和作为路易斯酸的性质相似。

(v) 碳化铍 Be_2C 和碳化铝 Al_4C_3 水解后都产生甲烷:



$$Be_4C+4H_2O\longrightarrow 2Be(OH)_2+CH_4$$



$$Al_4C_3+12H_2O\longrightarrow 4Al(OH)_3+3CH_4$$

进 修 读 物

D. A. Everest, The chemistry of beryllium, Elsevier, Amsterdam 1964.

R. W. Mooney and M. A. Aia, Alkaline earth phosphates, Chem. Rev., 61 (1961) 433.

N. A. Bell, Beryllium halides and pseudohalides, Adv. Inorg. and Radiochem., 14 (1972) 255.

R. J. P. Williams, The biochemistry of sodium, potassium, magnesium and calcium, Quart. Rev., 24 (1970) 331.

E. C. Ashby, Grignard reagents, Quart. Rev., 21 (1967) 259.

G. W. R. Canham and A. B. P. Lever, Bioinorganic chemistry, J. Chem. Ed., 49 (1972) 657.

第十五章　硼和铝(III族)

15.1. 引　言

硼是一种非金属，硼的化学完全是其共价化合物的化学。硼的电子构型虽然是$2s^22p^1$，但在化合物BX_3中形成三个键时所释放的总能量常常足以使它进行激发和杂化而形成sp^2的价态。所有BX_3类型的单分子硼化物都是三角形分子，其X—B—X之间的夹角为120°，这正如简单的电子相斥理论(5.2)所指出的那样。B—X键长通常短于普通的电子配对的单键所预计的键长。

因为BX_3化合物只有三对价电子，其中的硼原子往往成为电子接受体。从硼存在四面体配位化合物(例如H_3BCO)和离子(例

表 15.1　硼和铝原子的性质

	B	Al
Z	5	13
电子构型	[He]$2s^22p^1$	[Ne]$3s^23p^1$
$I(1)/kJ\cdot mol^{-1}$	798	573
$I(2)/kJ\cdot mol^{-1}$	2420	1810
$I(3)/kJ\cdot mol^{-1}$	3650	2740
共价半径/pm	82	118
金属半径/pm	98	143
$r_{M^{3+}}$/pm	20	50

表 15.2　硼和铝的物理性质

	B	Al
$\rho/g\cdot cm^{-3}$	2.4	2.7
m. p. /K	2570	930
b. p. /K	2820	2770

如 BF_4^-)，可以看出它有完成八隅体的趋势。

铝原子比硼原子大得多，它能形成 Al^{3+} 离子，像 AlF_3 这种化合物，是以离子性为主，但铝的共价化合物比离子化合物多得多。和硼的化合物不同，铝的三溴化物、三碘化物和较低的三烷基铝都是二聚体 Al_2X_6，其中铝原子被四面体所配位(图 15.1)。然而在这些化合物中，铝是强烈的电子接受体，这与硼的化合物相类似。与硼原子不同，硼原子的最大配位数为 4，而铝在许多化合物中由于原子比较大，可以达到 6 配位。

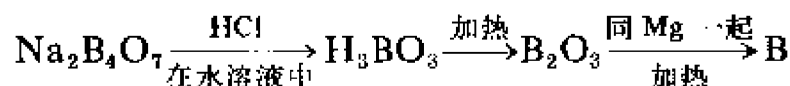
15.2. 单质的制备和性质

硼和铝的密度与它们在周期表中所占的位置是相称的。硼的 *m.p.* 特别高，表明它有很强的结合力。纯硼的几种晶型结构已经清楚地确定。其中最简单的是三方晶系，它含有接近于正廿面体晶胞所具有的略变形的密堆积。最纯的硼的结晶硬度很大，达到摩氏硬度 9—10。电导率在 290 K 和 870 K 之间增加约 100 倍。

铝的 *m.p.* 比它的相邻元素低；它的面心立方晶格是一种典型金属的特征；它软而导电性高。

硼(占岩石圈的 $5\times10^{-3}\%$)在自然界比较少见，这可能是由于它很容易发生蜕变的缘故。它在自然界以硼酸盐形态存在于火山区域的温泉和湖泊中，矿物有硼砂 $Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$、斜方硼砂 $Na_2B_4O_7\cdot4H_2O$ 和硬硼钙石 $Ca_2B_6O_{11}\cdot5H_2O$。自然界的硼有两种同位素，${}^{10}_{5}B$(19.6%)和 ${}^{11}_{5}B$(80.4%)，它们的核自旋分别为 3 和 3/2，这可用于解释结构。

无定形硼可以用镁还原它的氧化物来制备：



$$Na_2B_4O_7 \xrightarrow[\text{在水溶液中}]{HCl} H_3BO_3 \xrightarrow{\text{加热}} B_2O_3 \xrightarrow[\text{加热}]{\text{同 Mg 一起}} B$$

这种棕色的产物常含有一些呈固溶体的硼的低价氧化物。硼常用

于制造抗冲击钢，由于它有高的中子俘获截面，可用来制造合金作为原子反应器的控制棒。铝热法还原 B_2O_3 产生的结晶物质，以前认为是纯硼，但是现在知道它含有硼化铝 AlB_{12} 和 AlB_2。黑色结晶硼已经制得，是于 1600K 在钽丝上用氢还原 BBr_3 蒸气而获得。这种固体比无定形硼的活泼性小得多，或许是由于它的颗粒较大并且具有更加接近于完善的晶格。电解 KBF_4 也可获得高纯度的硼。

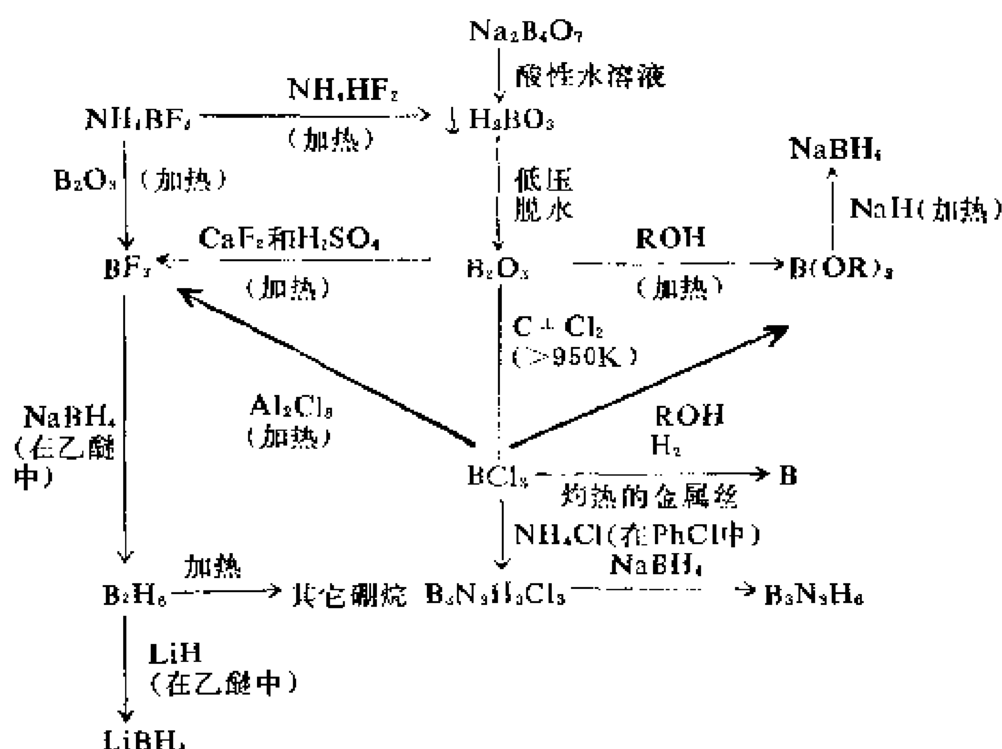


图 15.1. 从硼砂制备某些硼的化合物

铝(占岩石圈的 7.45%)广泛地分布于火成岩中，但只有铝土矿才能用来制备金属铝。在加压下用苛性钠浸渍铝土矿可得铝酸钠溶液；Fe_2O_3 和其它固体杂质可用沉降法从溶液中分离。澄清的溶液在 300—320K 时，加入少量 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 晶体一起搅拌，大量的铝即以氧化铝的三水合物形式沉淀。工业上生产金属铝就是把上述氧化铝的三水化物加热到 1500K，使它转变成 α-Al_2O_3；然后溶解于熔融的冰晶石 Na_3AlF_6 和少量萤石的混合物中再进

行电解。

在空气中，铝由于表面很快形成牢固的氧化层而变为钝态。虽然铝的标准电极电位是－1.66V，但它不溶于水，甚至与稀 HCl 的反应也很慢，只有除去氧化层后，才能迅速地溶解。汞齐化破坏氧化层后，不仅使金属铝在空气中迅速氧化，即使在中性溶液中也使它成为优良的还原剂。金属铝与氧、硫、氮及卤素的反应与硼相类似。由于氧化铝的生成焓比较大，就有可能把铝用来还原金属氧化物，例如用铝热法还原 MnO_2 和 Cr_2O_3：



$$2Al + 1\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Al_2O_3 \qquad \Delta H = -1690kJ \cdot mol^{-1}$$



$$2Cr + 1\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Cr_2O_3 \qquad \Delta H = -1140kJ \cdot mol^{-1}$$

因此 $2Al + Cr_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2Cr \quad \Delta H = -550kJ \cdot mol^{-1}$

铝易溶于苛性碱溶液中，生成铝酸根离子(图 15.4)



$$2Al + 2OH^- + 10H_2O \longrightarrow 2[Al(OH)_4(H_2O)_2]^- + 3H_2$$

硝酸可使金属铝钝化。

铝能制成轻而坚韧的合金：可铸造 Al—Si 合金(～12％硅)；可锻造或铸造坚铝（4％Cu，0.5％Mn 和 0.5％Mg）和 Y-合金(4％Cu，2％Ni 和 1％Mg)。

15.3. 卤 化 物

硼和铝可生成三卤化物。用浓 H_2SO_4、氟化物与 B_2O_3 一起加热很容易制得 BF_3。它与氯化铝或溴化铝反应生成不挥发的 AlF_3 和挥发的 BCl_3 或 BBr_3。三卤化硼的挥发性随着分子量的增加而递减(表 15.3)。

硼化物是共价性的，在蒸气状态下是单分子，正像 BCl_3 在苯溶液中那样。与此相反，AlF_3 是一种离子型的晶态固体，它含有

表 15.3 硼和铝的三卤化物的熔点和沸点

	B		Al	
	m.p./K	b.p./K	m.p./K	b.p./K
氟化物	146	172		1564*.
氯化物	166	285		453*
溴化物	227	364	370	528
碘化物	316	483	453	654

* 升华温度

6 配位的铝，在高温时升华成为单个 AlF_3 分子。氯化铝结晶时基本上为离子晶格，但它和溴化铝一样无论在蒸气状态或非极性溶剂中都以二聚体存在，其中的卤素原子以四面体的方式排列在每个铝原子的周围(图 15.2)，结果形成了 D_{2d} 对称的"桥式"结构。

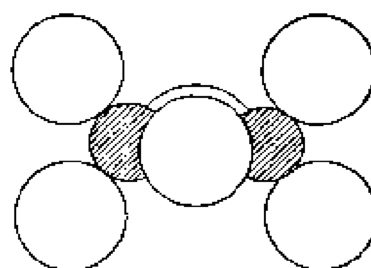


图 15.2. Al_2Cl_6 分子

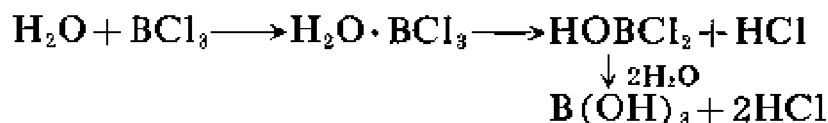
然而在络合溶剂如醚中，Al_2Cl_6 由四面体单核络合物所代替：



$$R_2O + AlCl_3 \longrightarrow R_2O \cdot AlCl_3$$

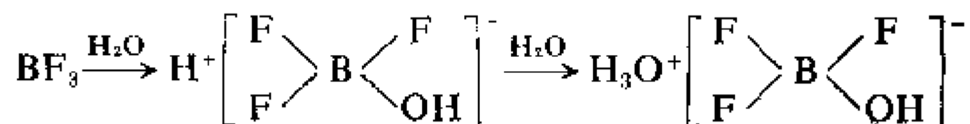
电子衍射测出三卤化硼是 D_{3h} 对称的平面形分子，它的 X—B—X 角为 120°；键长略短于正常的单键，这是由于成键电子对之间的斥力较少的缘故。

硼的氯、溴、碘化合物都很快地完全水解。水解反应可认为是从氧原子的孤对电子给予硼原子开始的：



$$H_2O + BCl_3 \longrightarrow H_2O \cdot BCl_3 \longrightarrow HOBCl_2 + HCl$$
$$\downarrow 2H_2O$$
$$B(OH)_3 + 2HCl$$

然而，三氟化硼则与水形成 1:1 和 1:2 的加合物：



$$BF_3 \xrightarrow{H_2O} H^+\left[\begin{matrix}F\\F\end{matrix}\!>\!B\!<\!\begin{matrix}F\\OH\end{matrix}\right]^- \xrightarrow{H_2O} H_3O^+\left[\begin{matrix}F\\F\end{matrix}\!>\!B\!<\!\begin{matrix}F\\OH\end{matrix}\right]^-$$

后者很稳定，可以把它蒸馏出来而不分解。

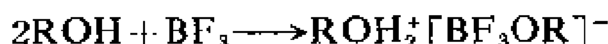
BF_3、BCl_3 和 BBr_3 接受电子的相对能力可以通过测定它们与吡啶的 1:1 加合物的生成焓和偶极矩而获得。测得的结果结合红外光谱的研究指出，它们对电子的接受能力按下列次序而递增：



$$BF_3 \ll BCl_3 < BBr_3$$

这是与卤素的相对电负性所指出的次序相反的。在这些分子中诱导效应明显地为其它效应所超过．这种效应是电子趋向于从较小的卤素原子部分地反馈给硼，使 B—X 键形成了部分双键的性质，并对硼的缺电子情况有所改善。

BF_3 比其它三卤化物形成络合物的范围广泛得多，这一事实，也许是由于 B—F 键的异裂比 B—Cl 和 B—Br 键困难得多的缘故。例如醇、醛和酮分子与 BF_3 形成加成化合物，而与其它卤化物形成化合物时，则硼—卤键断裂：



$$2ROH + BF_3 \longrightarrow ROH_2^+[BF_3OR]^-$$



$$3ROH + BCl_3 \longrightarrow B(OR)_3 + 3HCl$$

含有 O、N、S 和 P 的电子给予体基团有与 BF_3 相配位的趋势，使这个化合物在有机化学中成为一个非常有用的催化剂。

硼酸溶解在 50%HF 中生成四氟硼酸：



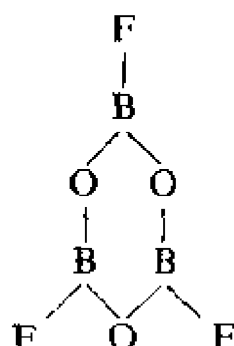
$$H_3BO_3 + 4HF \longrightarrow HBF_4 + 3H_2O$$

纯粹的这种化合物未曾分离出来。用 X 射线分析结晶氟硼酸盐，指出 BF_4^- 离子是四面体型的。KBF_4 与 $KClO_4$ 是同晶型的。四氟硼酸盐的溶解性也类似于高氯酸盐。其余制得的四卤硼酸盐有：$C_5H_5NHBCl_4$ 和 $C_5H_5NHBBr_4$，以及相应的含碘络合物。

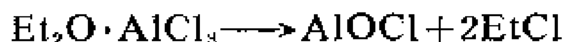
无水 $AlCl_3$ 的酸度和催化能力与 BF_3 相类似。尽管可以制得可溶的 AlF_3 的稳定水化物，但无水 AlF_3 不溶于水，其它的卤化物能溶于水且明显水解，它们与有机溶剂组成的溶液导电性低。

已知有硼和铝的不稳定卤氧化物。当 B_2O_3 和 BF_3 共热时生

成一种环状化合物：



AlX_3 的醚络合物进行热分解或用过量的三卤化物与氧化物共热都可以获得铝的相应的卤氧化物：

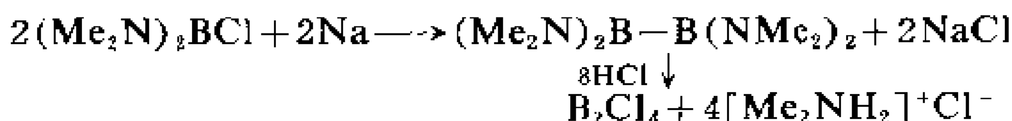

$$Et_2O \cdot AlCl_3 \longrightarrow AlOCl + 2EtCl$$


$$3AlBr_3 + As_2O_3 \longrightarrow 3AlOBr + 2AsBr_3$$

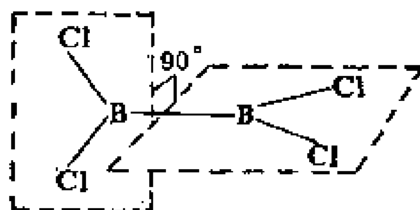
已经有硼的低卤化物 B_2X_4 的报导。最初制得 B_2Cl_4 是用150—300Pa 的 BCl_3 蒸气通过汞电极间的辉光放电的方法：


$$2BCl_3 + Hg \longrightarrow B_2Cl_4 + HgCl_2$$

二硼化物更方便的制备途径是以伍兹(Würtz)反应为基础：


$$2(Me_2N)_2BCl + 2Na \longrightarrow (Me_2N)_2B-B(NMe_2)_2 + 2NaCl$$
$$\xrightarrow{8HCl} B_2Cl_4 + 4[Me_2NH_2]^+Cl^-$$

气态和液态中的两个 BCl_2 基在结构上是处于相互垂直的平面上(D_{2d})：



然而，在固体时其排列是共平面的(D_{2h})。这个化合物能被 $LiBH_4$ (11.5.3)还原成乙硼烷。它在室温时慢慢分解成 B 和 BCl_3，与水反应生成硼酸和氢。当与某些给予体分子相遇时，B_2Cl_4 分子可转变成离子：如 Me_3N 与它反应生成$[(Me_3N)_2B_2Cl_4]^{2-}$。用

SbF_3 氟化 B_2Cl_4 已制得气态的 B_2F_4。用 BBr_3 处理 B_2Cl_4 可制得对热不稳定的 B_2Br_4 液体，而黄色的 B_2I_4 固体，可以射频放电穿过 BI_3 蒸气来制备。

由 B_2Cl_4 自动分解而形成的黄色 B_4Cl_4 固体和红色 B_8Cl_8 固体具有有趣的结构。B_4Cl_4 分子是由四个硼原子组成的正四面体被四个氯原子所包围而构成，从而形成了 Td 对称性。B_8Cl_8 分子是由硼原子构成的畸变的十二面体(D_{2d})，其中每一个硼原子结合着一个氯原子。

15.4. 氧 化 物

玻璃状的氧化硼 B_2O_3 是 H_3BO_3 在红热时经脱水而得的产物：



$$H_3BO_3 \xrightarrow[-H_2O]{370\ K} HBO_2 \xrightarrow[-H_2O]{加热} B_2O_3$$

结晶氧化硼($m.p.$ 720K)，是将 HBO_2 保持在减压下，并逐渐升温到 670K，经几星期的脱水而形成的。它具有二维的片层结构(图 15.3)。虽然氧化硼比 Al_2O_3 酸性大，但它具有两性；它与金属氧化物化合形成偏硼酸盐，例如在硼砂珠试验中：



$$CuO + B_2O_3 \longrightarrow Cu(BO_2)_2$$

它与五氧化二磷化合产生磷酸盐：



$$B_2O_3 + P_2O_5 \longrightarrow 2BPO_4$$

新制得的磷酸硼微溶于水，经加热就变成不溶于水了，它直到

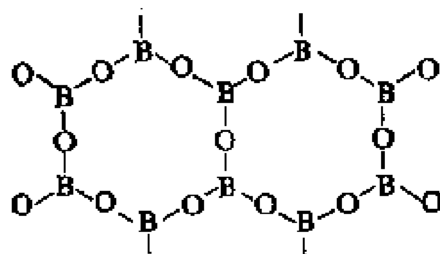
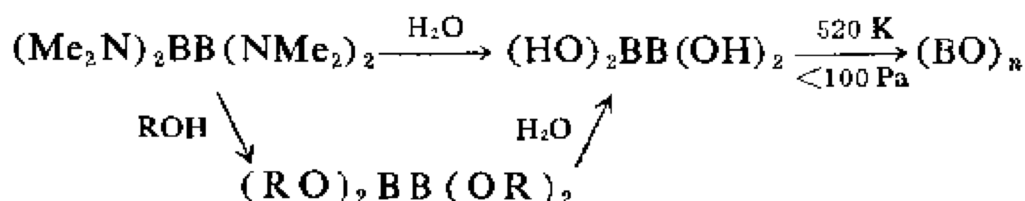


图 15.3. B_2O_3的二维片层

1720K 开始升华时都是稳定的。在晶格中硼原子和磷原子都被氧原子的四面体形所包围。此外还有砷酸硼 $BAsO_4$。

加热 $B_2(OH)_4$ 可得实验式为 BO 的白色氧化物，它含有 B—B 和 B—O—B 键。



$$(Me_2N)_2BB(NMe_2)_2 \xrightarrow{H_2O} (HO)_2BB(OH)_2 \xrightarrow[<100\,Pa]{520\,K} (BO)_n$$

$$(Me_2N)_2BB(NMe_2)_2 \xrightarrow{ROH} (RO)_2BB(OR)_2 \xrightarrow{H_2O} (HO)_2BB(OH)_2$$

若长时间加热上述固体即变成棕色。在蒸气中主要存在着 B_2O_2，但在固体中高度聚合。它与水生成白色次硼酸($H_4B_2O_4$)结晶，同时产生硼酸和氢。

氧化铝 Al_2O_3 正像氧化硼那样，可以用任何一种水合氧化物脱水来制备。这些水合氧化物以下列四种完全确定的形式存在：一水合物 AlO(OH) 如一水软铝石(γ-水合物)、水铝石(α-水合物) 和三水合物 $Al(OH)_3$ 如三水铝矿 (γ 三水合物) 和拜耳石 (α 三水合物)。在自然界，这四种水合氧化物，只有拜耳石存在于铝土矿中。经脱水作用使水铝石直接转变成钢玉 (α 氧化铝)；其余水合氧化铝则产生一系列无水氧化铝，例如：γ 氧化铝，它仅在高温(大约 1120K)时才转变成 α 氧化铝。α-Al_2O_3 是一个轮廓清楚的 O^{2-} 密堆积结构，其中 Al^{3+} 对称分布在八面体的空间，而 γ-Al_2O_3 则有一个畸变的、结构零乱的、尖晶石型的微晶结构。因此，α-Al_2O_3 密度大、坚硬、耐化学侵蚀，只有和助熔剂例如 $KHSO_4$ 一起熔融后，才能进入溶液。而 γ-Al_2O_3 密度较小，柔软且有大的表面积，所以较易溶于各种碱和酸的水溶液中，同时它在脱水、脱色、色谱法中作为优良的选择性的吸收剂。

红宝石和蓝宝石或白宝石都是含有微量特殊杂质的 α 氧化铝。人造宝石是在氢氧焰中熔融氧化铝细粉和少量的着色氧化物

(红宝石用 Cr_2O_3)而制得。

氢氧化铝主要作为一种碱，但它也能微弱地电离成为一种酸($pKa=12.2$)。铝酸钠溶液的渗透性与 NaOH 是等同的；因此两者的离子数必须相同。另外，电导与 pH 测量都得出铝酸钠有少量水解成 NaOH 和胶态氧化铝。铝酸钠似乎是按 1:1 电解质方式电离：

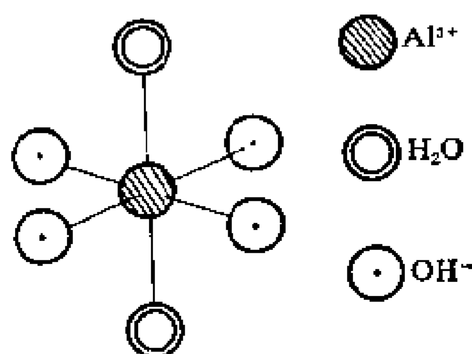
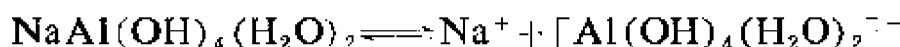


图 15.4. 铝酸钠中的铝酸根离子



$$NaAl(OH)_4(H_2O)_2 \rightleftharpoons Na^+ + [Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$$

铝酸钠溶液的高粘度可以解释为水合铝酸根离子(图 15.4) 彼此以氢键相互连接，并和水分子也以氢键相连接。

15.5. 硼酸，硼酸盐和烷醇铝

B_2O_3—H_2O 体系的相律研究指出，虽然存在着比较复杂的盐，例如 $Na_2B_4O_7$、$Ca_2B_6O_{11}$ 和 $NaCaB_5O_9$，但稳定的硼酸只有 HBO_2 和 H_3BO_3。正硼酸的片状晶体，具有层状结构，是由三角形 BO_3基团以氢键连接而成(图 15.5)。这个化合物在蒸气中是挥发的。它是一种很弱的酸，在溶液中与其说是质子给予体，还不如说是电子接受体(即路易斯酸)：

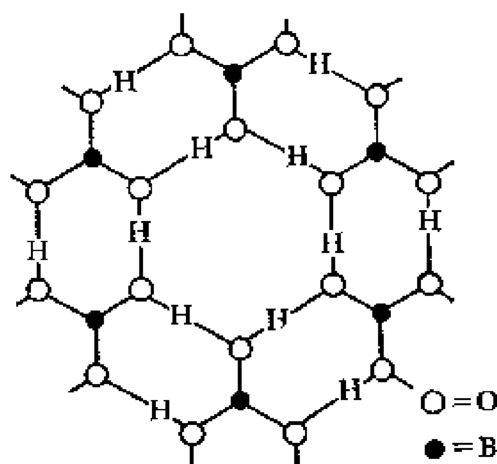


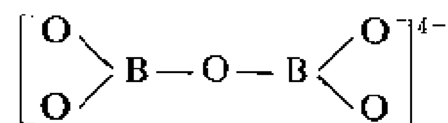
图 15.5. 硼酸的氢键结构



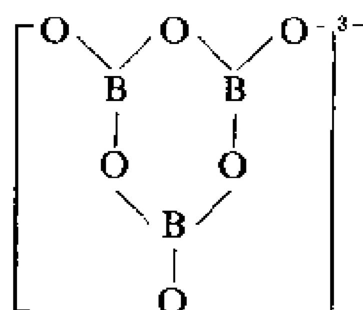
$$H_3BO_3 + 2H_2O \rightleftharpoons B(OH)_4^- + H_3O^+ \quad pKa = 9.2$$

对硼酸盐的晶体分析得出它与硅酸盐有着某些相似之处，这

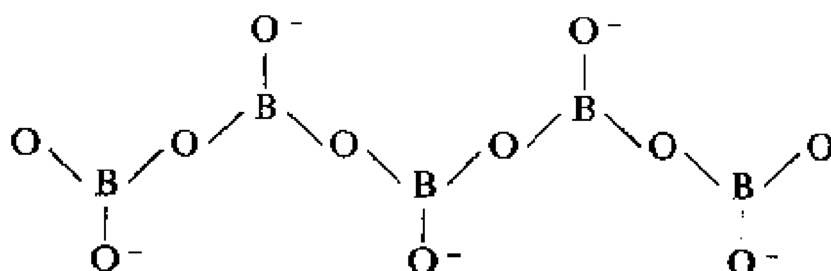
里结构单元是三角形 BO_3 以代替四面体的 SiO_4。较不常见的正硼酸盐，如 $Mg_3(BO_3)_2$ 含有单个的 BO_3^{3-} 离子。焦硼酸盐如 $Co_2B_2O_5$ 含有的离子形式如下：



硼酸盐中最常见的是偏硼酸盐 它们有链状和环状的结构。偏硼酸钠的正确分子式应是 $Na_3B_3O_6$，它含有六员环离子：



偏硼酸钙 CaB_2O_4 是典型的正二价金属硼酸盐，它含有带负电荷的链，在链和链之间，由 Ca^{2+} 离子把它们连接在一起：



为数众多的多硼酸阴离子，是由三角形的 BO_3 基团和四面体的 BO_4^- 基团两者结合而形成的，这两种基团在水合硼酸盐的晶体结构中已鉴定出来。例如硼砂 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 含有由两个 BO_4^- 和两个 BO_3 单元所组成的阴离子，而硬硼钙石 $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ 则含有四个 BO_4^- 和两个 BO_3 基团。

正硼酸酯可用硫酸和乙醇处理硼酸而取得。它们是单分子液体具有正常的特卢顿(Trouton)常数。多元醇(1, 2-或 1, 3-顺式

2醇类)和甘油相似，能和硼酸按1:1化学计量发生反应，并使一元硼酸的酸性增加到较大程度，以致可用标准NaOH水溶液滴定。

然而现在更普遍的认为硼酸酯是烷氧基硼的化合物，从这点出发，更普遍的认为可在无水条件下从卤化硼来制备和分离硼酸酯：



$$BX_3+3ROH \longrightarrow B(OR)_3+3HX$$

烷醇铝 $Al(OR)_3$ 能用相似的方法制得，加痕量的碘活化时，铝甚至可以溶解于某种醇类：



$$2Al+6Pr^iOH \longrightarrow 2Al(OPr^i)_3+3H_2$$

$Al(OPr^i)_3$ 是一种白色固体，熔点范围是291—311K，它能溶于有机溶剂，并可用于醛和酮的有机合成方面。

15.6. 铝的含氧化合物

Al^{3+} 离子(半径50pm)和 Si^{4+} 离子(半径41pm)的大小很相似，因此，Al^{3+} 能把硅酸盐结构中 SiO_4 四面体内的 Si^{4+} 置换出来。由于这种变化所引起的正电荷不足，可以藉与其他正离子的结合来补偿，这样就解释了铝在地壳内广泛地分布的原因，同时也说明了铝硅酸盐化学的极大复杂性。

15.7. 矾

钾矾 $KAl(SO_4)_2\cdot12H_2O$ 含有 K^+、Al^{3+} 离子和四面体的 SO_4^{2-} 离子。其中6个水分子以八面体配位于 Al^{3+} 的周围，而另外6个水分子则将这些 $[Al(H_2O)_6^{3+}]$ 离子与相邻的硫酸根离子 SO_4^{2-} 连接起来，与其说它是一种络合物还不如说它是一种晶格化合物(Lattice compound)。如果正一价的离子比 K^+ 离子小，就不能形成非常稳定的矾，更小的 Li^+ 离子就根本不能形成矾。而

且，对于矾的形成，M^{3+} 离子的半径一定要小；半径大的镧系元素 M^{3+} 离子不能形成矾类。

15.8. 氮的化合物

氮化硼 BN 是白色难溶的、耐高温的物质，若将 B_2O_3 和 NH_4Cl 一起熔融，或将硼嗪和 $BF_3\cdot NH_3$ 强烈地共热，或将硼在氮中燃烧都能简便地制得。它具有石墨状的结构(15.6)，在同一层内藉 B 和 N 两者的 sp^2 杂化轨道而键合，余下的电子在平面上下的离域的 π 轨道中。平面上的 B—N 距离为 145 pm，但层与层之

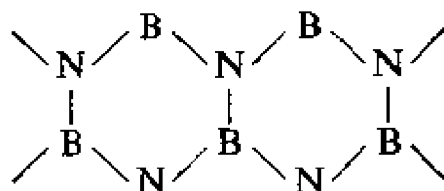


图 15.6. 氮化硼的石墨状结构

间的距离却大于 330pm。这种结构和石墨结构不同，就在于层与层之间各六角形彼此位于正下方（B 在 N 的下方）。氮化硼非常稳定而不活泼，但是，在红热时，能被水蒸气所分解：

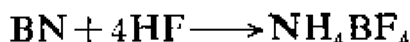


$$BN+3H_2O \longrightarrow NH_3+H_3BO_3$$

在较低的温度下，BN 可被 F_2 和 HF 分解：



$$2BN+3F_2 \longrightarrow 2BF_3+N_2$$



$$BN+4HF \longrightarrow NH_4BF_4$$

在 7GPa 左右的压力下，于 3300K 氮化硼就变为金刚石型的结构(7.2.14)，它比金刚石还要硬，这种转变与由石墨变为金刚石是相似的。

将热的铝和氮直接化合，可得到具有纤维锌矿型结构的 AlN，它比 BN 活泼得多，并能在冷水中水解：



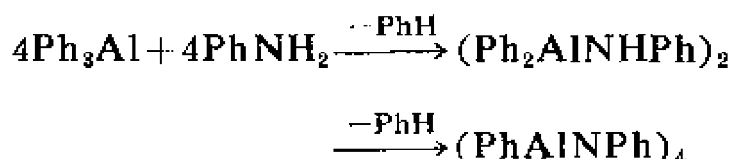
$$AlN+3H_2O \longrightarrow NH_3+Al(OH)_3$$

各种含有 B—N 键的衍生物都能以卤化硼作为原料来制备：



$$BCl_3+6R_2NH\longrightarrow B(NR_2)_3+3R_2NH_2^+Cl^-$$

只要选择适当的路线，可制得一系列类似的铝-氮衍生物：



$$4Ph_3Al+4PhNH_2\xrightarrow{-PhH}(Ph_2AlNHPh)_2\xrightarrow{-PhH}(PhAlNPh)_4$$

化合物$(PhAlNPh)_4$的结构就是以Al_4N_4立方体作为基础的。

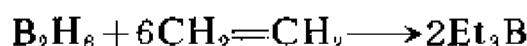
15.9. 有机金属化合物

由卤化物（为了便于处理，通常使用$Et_2O\cdot BF_3$）和适当的格利雅(Grignard)试剂作用，可制得三烷基硼：



$$Et_2O\cdot BF_3+3RMgX\longrightarrow R_3B$$

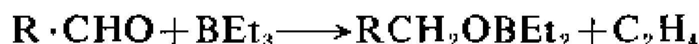
B—H 键与碳的多重键所引起的加合作用称为硼氢作用：



$$B_2H_6+6CH_2{=}CH_2\longrightarrow 2Et_3B$$

此反应中的B_2H_6可由硼的化合物(例如$NaBH_4/H_2SO_4$)在原来的溶液中进行还原而得到。同时应选择适当的溶剂以促使产物分离。

三甲基硼是一种气体而Et_3B和Pr_3^iB是液体，Et_3B和Pr_3^iB在气相中均为单分子，它们都是包含硼的平面形分子。硼的低级烷基化物在空气中或在氯气中能自燃、与NH_3形成氨络合物，但它们不能与水反应。与此相反，硼的芳基化物在空气中是稳定的。三烷基硼能被氧化，例如能被 HBr 溶液氧化，生成二烷基硼酸R_2BOH，也称为 boronous acid，将三烷基硼和醛作用，还可制得它们的酯类：

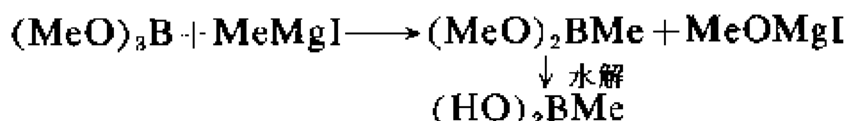


$$R\cdot CHO+BEt_3\longrightarrow RCH_2OBEt_2+C_2H_4$$

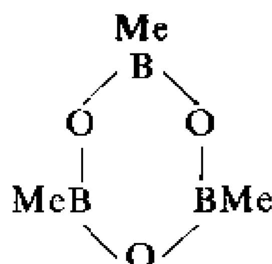
相应的硼的芳烃衍生物也已知道。

一烷基硼酸（或称 boromic acid）$RB(OH)_2$能由它们的酯水

解而制得，而它们的酯是将硼酸甲酯或乙酯用格利雅试剂处理得到的：

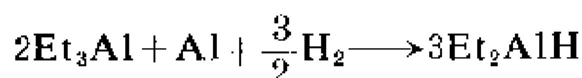


将这些酸用 P_2O_5 处理后，可制得其酸酐，甲基硼酸酐$(CH_3 \cdot BO)_3$具有环状的结构：

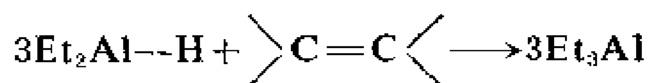


含有 BR_4^- 离子的化合物已制得。其中最重要的是四苯基硼酸钠 $Na[B(C_6H_5)_4]$，它易溶于水，在重量分析中可用以使大的阳离子如 Rb^+ 和 Cs^+ 产生沉淀。

镁铝合金和烷基卤化物在乙醚中反应，可得到 $R_3Al \cdot OEt_2$，以 α 烯烃、铝和氢直接合成，也可大量地制得三烷基铝。以 Et_3Al 为例，这个过程事实上就是根据它能直接地同 Al 和 H_2 形成二乙基铝氢化物的缘故：



然后，这氢化物再与烯烃进行加成：



因而，在循环中虽用了 $2R_3Al$，但却生成了 $3R_3Al$。

三甲基铝，*m.p.* 为 288K，是一种二聚物(图 15.7)。这结构已由 X 射线测定而且得到光谱上的证实。在 198 K 时，$Al_2(CH_3)_6$ 的 ^1H n.m.r. 谱表明其桥基和端基分别显出共振，但到了室温时，

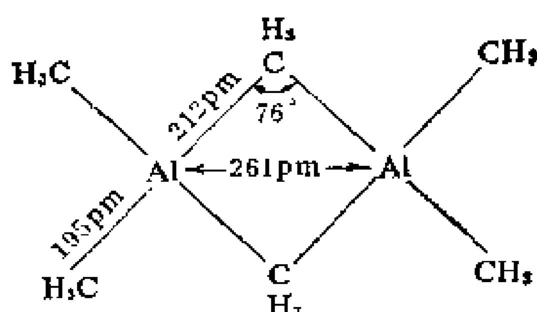


图 15.7. 三甲基铝二聚物

就连接起来成为一个单一的尖峰。显然这些基团可通过某些过程而交换位置，正如 18.2.5 中所描述的环旋离一样。所有低分子量的三烷基铝在空气中都能自燃并与水剧烈地反应：



$$Et_3Al + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3EtH$$

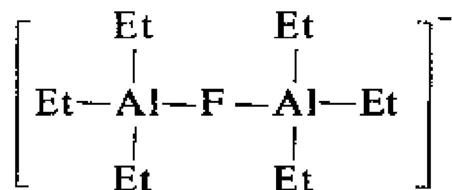
三苯基铝$(C_6H_5)_3Al$最好是由铝和二苯基汞$(C_6H_5)_2Hg$制取。

某些三烷基铝可和碱金属卤化物形成加合物：



$$Na[AlEt_3F] \quad K[AlEt_3Cl] \quad Na[Al_2Et_6F]$$

具有$Al_2Et_6F^-$离子的盐类是比$AlEt_3F^-$离子的盐类强得多的电解质。因为在前一种盐的络离子中，正一价离子与卤素不能十分



接近以形成偶极。

三烷基铝和三芳基铝都能作为路易斯(Lewis)酸，它与作为电子给予体的反应物可形成各种各样的化合物，例如三烷基铝，能与胺类形成 1:1 的加合物，这些加合物通过热裂解，得到烷烃和有机金属的 Al—N 聚合物。三苯基铝和脂肪族胺类在甲苯中反应得到聚合物如$[Me_2N \cdot Al(C_6H_5)_2]_n$和$[MeN \cdot Al(C_6H_5)]_n$；但是三苯基铝和非邻位取代的芳香族胺类像 *p*-甲苯胺反应，得到的是结晶的四聚物$(C_6H_5Al \cdot NAr)_4$。

已知有 R_2AlX 类型的各种不同的化合物，式中 R = 烷基，而 X = CN、卤素、NMe_2 或 SMe。

15.10. 硼 化 物

在高温(2300K)和真空条件下，将单质硼和金属直接化合或用 B_4C 和碳将金属氧化物还原，都能制得金属硼化物：



$$2TiO_2 + B_4C + 3C \longrightarrow 2TiB_2 + 4CO$$

也可用熔融的硼酸盐电解而制得金属硼化物。在后一方法中电解析出的金属将硼酸盐还原为硼，然后金属和硼化合生成金属硼化物。这些金属硼化物坚硬而具有高熔点，且是优良的导体；它们与金属的间充碳化物和氮化物相似。通常它们是很稳定的且能抗化学浸蚀，但在加热时遇碱性氧化剂如 Na_2O_2 即分解。金属硼化物的结构与金属互化物相似，此结构是更多地取决于金属和硼的晶格条件，而不决定于它们的化合价关系。

金属硼化物的排列方式，分为：

(i) 独个硼原子 (M_2B、M_3B 和 M_4B)

(ii) 锯齿链(MB)

(iii) 双链(M_3B_4)

(iv) 六方形层(MB_2)

(v) 三维的骨架 (MB_6 和 MB_{12})

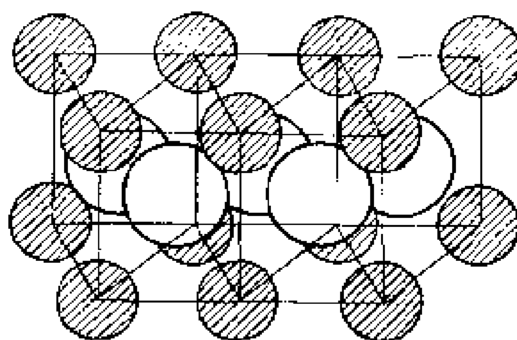


图 15.8. FeB 结构

硼化铁 FeB 为上述(ii)中一例(图 15.8)；Fe 原子在三角棱柱体的角上而 B 原子在它们的中心，后者是以共价键连接于锯齿形的链中，硼化铝 AlB_2 是(iv)的一个例子。硼原子是以六方形形式连结成无限层，层间为铝原子所组成的层(图 15.9)。碱土金属硼化物 CaB_6、SrB_6、BaB_6 和几种同晶型的镧系元素的硼化物具有

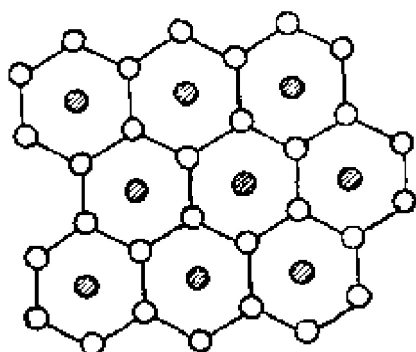


图 15.9. AlB_2 的结构：含有 Al 原子和硼原子所分别组成的层

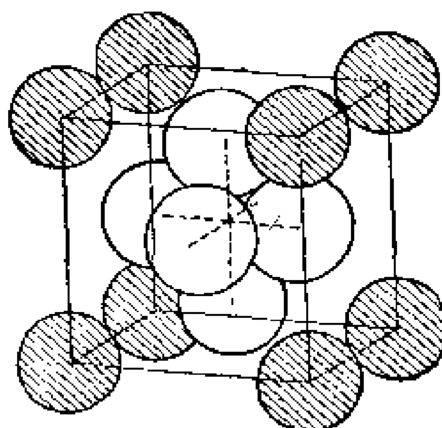


图 15.10. CaB_6 立方结构

CsCl 型的立方晶格的结构，其中硼原子组成的八面体占据了每个晶胞的中心(图 15.10)。

15.11. 络　合　物

硼

硼在络合物中，显示出共价数为 4 的强烈倾向，BF_4^- 离子和等电子的 BeF_4^{2-} 离子及 CF_4 分子相似，为四面体。硼氢化物的离子也是四面体，其中硼原子处于 sp^3 价态。三卤化硼容易与醚配位。

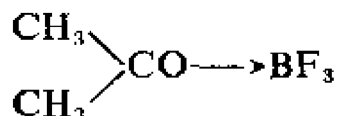


$Et_2O \cdot BF_3$　*b. p.*　401K



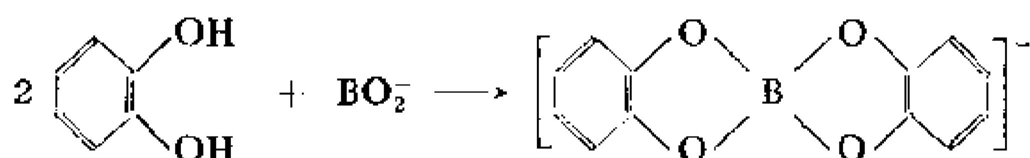
$Et_2O \cdot BCl_3$　*m. p.*　329K

三氟化硼也和醚、醛及酮形成配位化合物，下面所表示的化合物是一个稳定的固体：

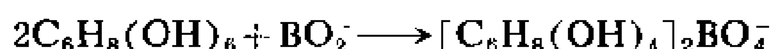


$$(CH_3)_2CO \longrightarrow BF_3$$

硼酸根离子和某些顺式二醇可形成螯合含氧阴离子，含有共价为 4 的硼。硼酸根离子和儿茶酚的反应是：

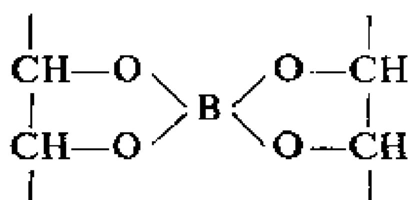


和甘露糖醇的反应是:



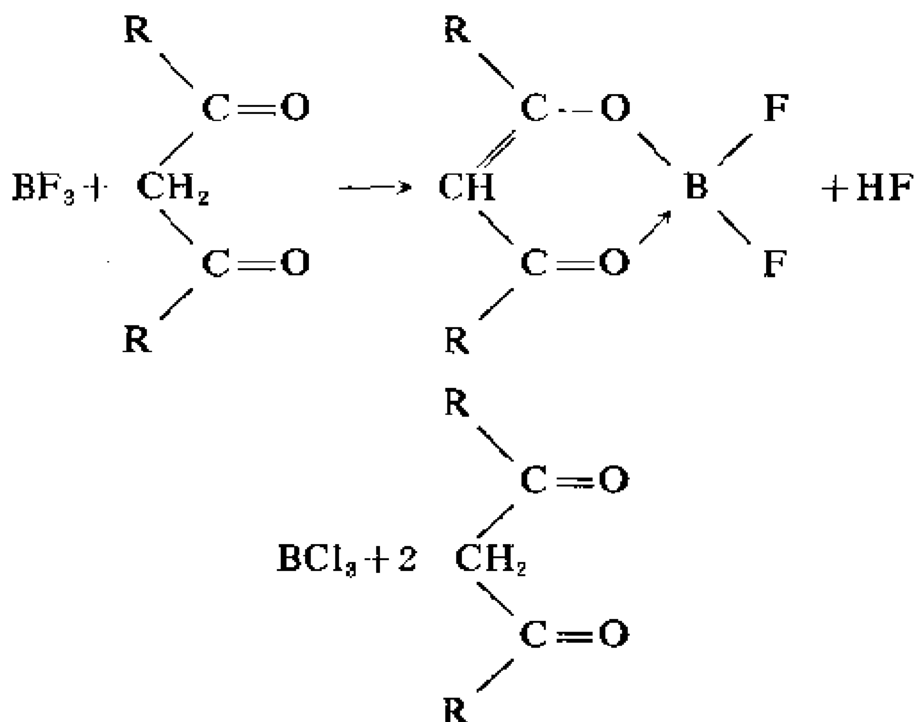
$$2C_6H_8(OH)_6+BO_2^- \longrightarrow [C_6H_8(OH)_4]_2BO_4^-$$

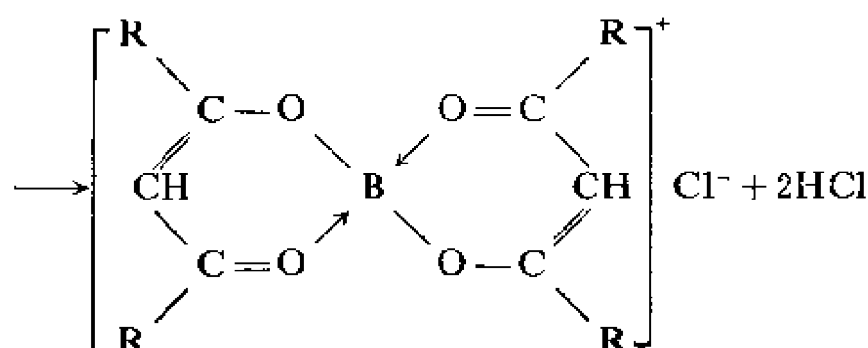
硼在上述离子中的环境为



在这离子中硼不和质子形成键，因为硼原子已经达到了它的最大共价数 4。但是它仍能以静电与 H_3O^+ 结合。因此，在甘露糖醇和甘油醇存在下，用 NaOH 滴定硼酸可得到明确的终点。

BF_3 和 BCl_3 在苯溶液中分别与 β 二酮所起的反应彼此有差别:





第二个络合物是一个正硼离子，正硼化合物的另一例子是



$$[(C_6H_5)_2B(\text{dipyridyl})]^+ClO_4^-。$$

（联吡啶）

铝

铝能形成含氟、含氯和含溴络合物，这些络合物都有四面体的 AlX_4^- 离子，但氟络合物则含有八面体的 AlF_6^{3-} 离子。在冰晶石 Na_3AlF_6 立方晶胞中，AlF_6^{3-} 的畸变八面体占据着晶胞的各个角和中心，Na^+ 的排列如15.11图所示。Tl_2AlF_5 则含有无限的链

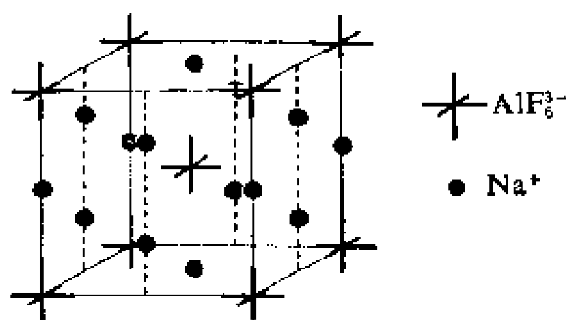


图 15.11. Na_3AlF_6 结构

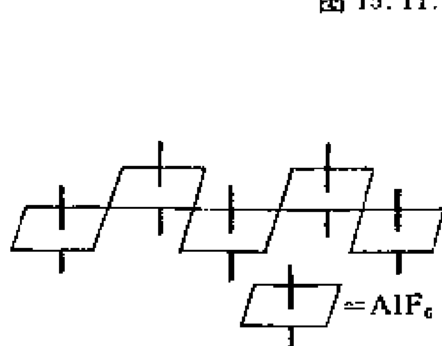


图 15.12. 在 Tl_2AlF_5 中无限的链状离子

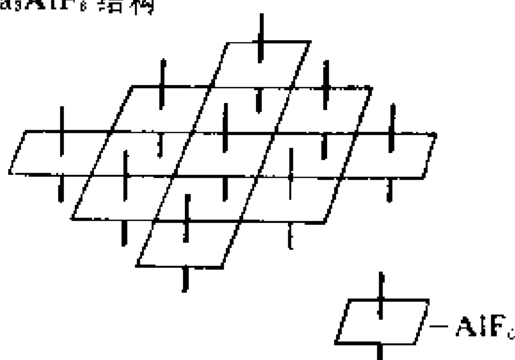
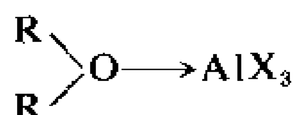


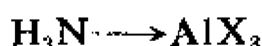
图 15.13. 在 $NaAlF_4$ 中以角相连的无限的平面状离子

状离子$(AlF_5)_n^{2n-}$，它是由AlF_6八面体以共用角的方式组成(图15.12)，但$NaAlF_4$中，平面状的$(AlF_4)_n^{n-}$离子则是由AlF_6八面体和另外四个八面体共用四个角形成(图15.13)。

铝的三卤化物和醚、醛、酮和醇形成1:1的加合物，如：



和氨可得到固体的共价一元胺：



铝的八面体6配位螯合含氧络合物是常见的。它们可以通过sp^3d^2杂化描述，3d轨道在能量上只稍高于3p。这样的轨道在硼中得不到，因而不出现八面体的络合物。这一点对铝的β二酮络合物和三草酸络铝酸盐 $K_3\left[Al\begin{pmatrix}COO\\|\\COO\end{pmatrix}_3\right]$ 来说也是正确的。

进修读物

N. N. Greenwood, The chemistry of boron, Pergamon, Oxford, 1975.

A. J. Banister and K. Wade. The chemistry of aluminium,gallium, indium and thallium, Pergamon, Oxford, 1975.

R. Thompson, Uses of boron compounds, Chem. in Britain, (1970) 140.

K. Wade, Electron deficient compounds, Nelson, London, 1971.

E. L. Muetterties, The chemistry of boron and its compounds, Wiley, New York, 1967.

Borax to boranes, Advances in Chemistry Series, No. 32, American Chemical Society, Easton, Pa., 1961.

N. N. Greenwood and R. L. Martin, Boron trifluoride co-ordination compounds, Quart. Rev., Ⅷ (1954) 1.

W. Gerrard and M. F. Lappert, Reactions of boron trichloride with organic compounds, Chem. Rev., 58 (1958) 1081.

H. G. Heal, Recent advances in boron chemistry, Royal Institute of Chemistry monograph, London, (1960) No. 1.

A. K. Holliday and A. G. Massey, Boron subhalides and related compounds with boron — boron bonds, Chem. Rev., 62 (1962) 303.

T. G. Pearson, The chemical background of the aluminium industry, Royal Institute of Chemistry Monograph, No. 3, London, 1955.

N. N. Greenwood, R. V. Parish and P. Thornton, Metal borides, Quart. Rev., XX (1966) 441.

R. Thompson, Borides: Their chemistry and applications, Royal Institute of Chemistry Monograph, No. 5, London, 1965.

B. R. Currell and M. J. Frazer, Inorganic polymers, RIC Reviews, 2 (1969) 13.

第十六章 镓、铟和铊(IIIB族)

16.1. 引 言

金属镓、铟和铊都具有 ns^2np^1 的电子构型以及如硼铝中所见到的 2p 基态。这些元素的原子半径和离子半径以接近于铝的半径值开始，随着原子序数的增加而略有增加(表 16.1)。

表 16.1 镓、铟、铊原子的性质

	Ga	In	Tl
Z	31	49	81
电子构型	$[Ar]3d^{10}4s^24p^1$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^1$	$[Xe]5d^{10}6s^26p^1$
$I(1)$/kJ·mol⁻¹	578	559	588
$I(2)$/kJ·mol⁻¹	1960	1810	1950
$I(3)$/kJ·mol⁻¹	2940	2690	2860
共价半径/pm	126	144	148
金属半径/pm	141	166	171
$r_{M^{3+}}$/pm	62	81	95

镓的化学和铝很相似，形成正一价化合物的倾向小。在化合物 InCl 中，铟显示了保留 $5s^2$ 电子层的倾向。尽管氧化还原电位数据表明，它在水中因歧化作用而产生三氯化铟，在 InCl 中仍含有正一价的铟。铊的 $6s^2$ 电子层非常稳定，Tl^+ 离子(半径 140pm)能存在于许多已经充分鉴定的盐类中(见下)。

在镓分族中由上而下 M^I 态的稳定性增加，而 M^{III} 态的稳定性减弱。氯化物 MCl_3 主要是共价型的。$GaCl_3$ 和 $InCl_3$ 是稳定的。而 $TlCl_3$ 在高于 340K 时，即开始失去氯。

16.2. 金属的制备和性质

这些金属的熔点和沸点之间有显著的差别(表 16.2)。特别是镓，常压下其液态所处温度范围超过 2000 度，所以将镓封在石英管内用于高温(1250K)测温。镓具有强烈的过熔倾向，所以在室温下可在相当长时期内保持液态。

镓(占地壳的 10^{-4}%)存在于闪锌矿ZnS中，其含量可达0.5%，也存在于某些煤灰中。将镓盐的碱溶液进行电解，可沉积出银白色的金属镓，质硬而脆。在石英容器中用氢还原，经过区域熔炼的三氯化镓可制得高纯镓。镓属斜方晶体，其晶格结构复杂。严格地说，镓原子在这里的配位数是 1：每一个镓原子在离它 243pm 处有另外一个原子，而离 270—279pm 处则按不同距离配有 6 个原子。这种配位可用 $1+\tilde{6}$ 符号表示。这种符号仅在 6 个原子与参考原子间的距离不大于参考原子与最近原子距离的 1.2 倍时使用。金属镓在干燥空气中是稳定的，不分解水。它能溶于苛性碱和无机酸中，但不溶于硝酸，因为硝酸使它钝化。事实上，镓的化学和铝十分相似(图 16.1)。

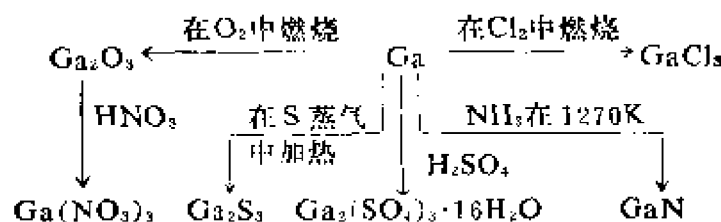


图 16.1. 镓的化学简图

铟(占地壳的 10^{-5}%)也存在于闪锌矿中，但含量很少超过 0.1%。铟可用锌使它从溶液中沉淀析出，然后用电解法提纯。铟的四方晶胞是典型金属的 f. c. c. 型式，但稍有畸变($c/a=1.08$)。铟是柔软的金属，它不同于铝和镓，在沸腾的苛性碱中不溶，但其他方面的反应与铝和镓相似。

表 16.2　物理性质和电极电位

	Ga	In	Tl
$\rho/g\cdot cm^{-3}$	5.93	7.29	11.85
$m.p./K$	303	429	577
$b.p./K$	2340	2370	1660
$E^0, M^{3+}/M/V$	−0.52	−0.34	+0.72
$E^0, M^{+}/M/V$		−0.25	−0.34

铊(占地壳的 10^{-5}%)，主要是从黄铁矿燃烧炉的烟道灰中回收取得。铊是灰色软金属具有六方密堆积的结构，因为它易形成正一价离子，所以它比镓、铟活泼得多。铊在潮湿的空气中氧化，红热时，能分解水蒸气。它易溶于稀的无机酸中形成铊(I)的化合物，但 HCl 除外，因为 TlCl 是不溶的。

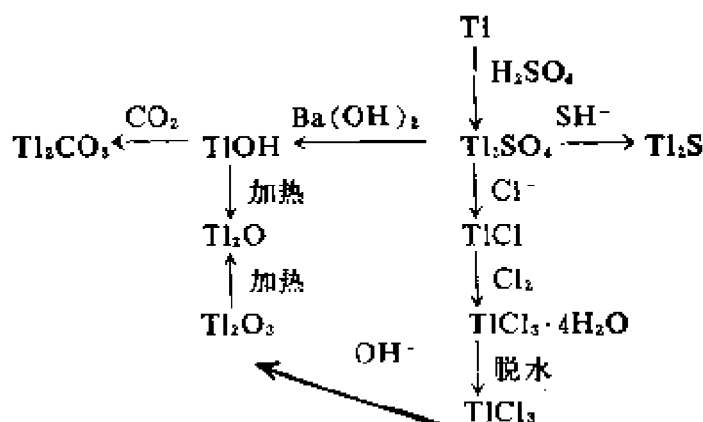
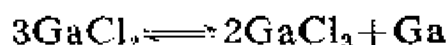


图 16.2.　铊的化学简图

16.3. 卤　化　物

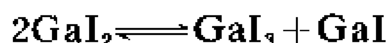
镓、铟、铊的三氟化物与 AlF_3 相似，为高熔点和低溶解度的离子性固体。其他的三卤化物都是可溶的，能强烈水解，在无水状态时，它们大都是共价的。三氯化镓是白色固体，熔点为 351K。在 770K 时，其蒸气大部分是由二聚体分子 Ga_2Cl_6 组成，根据拉曼(Raman)光谱，液态三氯化镓看来也是二聚体。将三氯化镓$GaCl_3$

和金属镓加热到 450K 可得到二氯化镓 $GaCl_2$。在较高温度时，$GaCl_2$ 则发生歧化反应：



$$3GaCl_2 \rightleftharpoons 2GaCl_3 + Ga$$

但是，相应的碘化物却歧化为三碘化物和一碘化物：



$$2GaI_2 \rightleftharpoons GaI_3 + GaI$$

从实验式 $GaCl_2$ 看来，好像镓为 +2 价，但它并不具有含一个奇电子的 $GaCl_2$ 单元所应显示的顺磁性。它属离子型结构，含有四面体的 $GaCl_4^-$ 阴离子（这是众所周知的）和 Ga^+ 阳离子，与 $GaAlCl_4$ 同晶型。

将金属镓或铟在含有 1% Cl_2 的氩气中加热可得到它们的一氯化物。

三氯化铟 $InCl_3$ 的熔点（841K）比其他同族元素三氯化物的熔点高得多。没有生成二聚体的证据，熔融的三氯化铟为良导体。三溴化铟也远比 Ga 和 Tl 的三溴化物更显离子性。

将 TlCl 悬浮于水中并通入 Cl_2，然后在 330K 进行蒸发，可以得到三氯化铊的水合物 $TlCl_3 \cdot 4H_2O$。无水三氯化铊在 330—340K 时熔化，不稳定，进一步加热就转化为 TlCl。$TlCl_3$ 和 BCl_3 相似，能与 NH_3 和 Et_2O 形成稳定的加合物，不能形成二聚物。组成为 TlI_3 的物质可借碘处理 TlI 制得，它不是铊（III）的碘化物而是含有 Tl^+ 离子的多碘化物，与 RbI_3 和 CsI_3 同晶型，加热时按两步分解：



$$TlI_3 \longrightarrow Tl_3I_4 \longrightarrow TlI$$

铊（I）的氯化物、溴化物和碘化物可用相应的卤素离子和铊（I）的硫酸盐溶液作用产生沉淀而制得。TlCl 在溶解度、结构以及感光性方面都与 AgCl 相似，但不溶于氨；显然，Tl^+ 离子由于太大而不能形成稳定的氨络合物。TlF 是黄色的，其颜色、结构和溶解度与 AgF 相似。

16.3.1. 含卤络合物

镓、铟、铊三种金属可形成含卤络合物。氟镓酸盐是具有八面体的 GaF_6^{3-} 离子，但其固体为水合物，在结构上与冰晶石不同。六氟络镓酸 H_3GaF_6 系由 HF 与 $Ga[GaCl_4]$ 反应而制得。通式为 $[GaL_4]^+[GaX_4]^-$ (X = Cl 或 Br)，配位体 L 为醚或硫醚的络合物是由这些挥发性的化合物经扩散进入 $Ga[GaX_4]$ 的苯溶液而生成。螯合剂也能形成四氯络镓(III)酸镓(I)的络合物。例如 $[Ga(acac)_2]^+[GaCl_4]^-$ 和 $[Ga(dipy)_2]^+[GaCl_4]^-$。

铟形成水合的 6 配位络合物 $M_3[InCl_6]\cdot H_2O$。

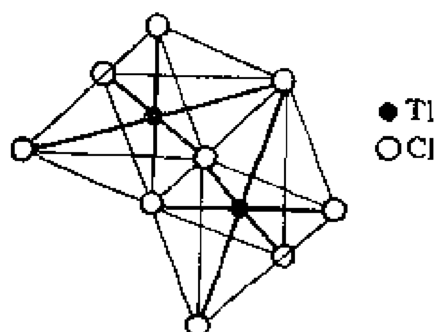


图 16.3. $Tl_2Cl_9^{3-}$ 离子的结构

铊具有四种类型的含氯络合物。$M^I[TlCl_4]\cdot xH_2O$ $M_2^I[TlCl_5]\cdot xH_2O$ $M_3^I[TlCl_6]\cdot xH_2O$ $M_3^I[Tl_2Cl_9]\cdot xH_2O$。$[Tl_2Cl_9]^{3-}$ 离子是由两个八面体通过共用三个顶角和一个公用面而组成的(图16.3)。含溴络合物通常与含氯络合物相似。已知铊有含碘络合物而镓和铟则没有。

由于 $[TlCl_2]^-$ 离子能吸收光，因此氯化铊(I)和碱金属氯化物的溶液能发光。

16.4. 氧 化 物

将金属镓、铟、铊于氧中加热都能制得氧化物 M_2O_3，这些氧化物的生成热虽然高，但还是比 Al_2O_3 低得多，它们都易被还原。

表 16.3 Al_2O_3、Ga_2O_3 和 In_2O_3 的生成热

	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3
ΔH_f/kJ·mol^{-1}	−1680	−1080	−930

氧化镓(III)体系和氧化铝很相似。Ga_2O_3、$GaO(OH)$ 和 $Ga(OH)_3$ 有高温的 α 型和低温的 γ 型。黄色氧化铟(III)如同它的水合物 $In(OH)_3$ 那样，仅有一种型式。深棕色的氧化铊(III)则能由 OH^- 离子从 Tl^{III} 盐溶液中产生沉淀而得到。并于 370K 左右分解为黑色的氧化物 Tl_2O。将氢氧化钡水溶液加入 Tl_2SO_4 溶液并蒸发，可制得氢氧化铊(I)。它是黄色的晶体，能溶于水成为碱性溶液。TlOH 几乎与 KOH 是同样强的碱。

16.5. 铊 (I) 盐

Tl^+ 离子的单电荷和大的半径赋予它的化合物以许多和碱金属的化合物相似的性质。例如碱性的 TlOH 吸收 CO_2 形成 Tl_2CO_3 溶液，Tl_2CO_3 的水解和 K_2CO_3 相似。氢氧化铊 TlOH 显然是一种强碱。硫酸铊(I)Tl_2SO_4、正磷酸盐 Tl_3PO_4、Tl_2HPO_4、TlH_2PO_4、氯酸盐以及高氯酸盐都和相应的钾盐是同晶型的 (K^+ 半径 = 133 pm，Tl^+ 半径 = 140pm)。硫酸盐可形成矾 $TlAl(SO_4)_2\cdot 12H_2O$。并与 $(NH_4)_2SO_4$ 和 K_2SO_4 形成连续系列的固溶体，与 $CuSO_4$ 则形成复盐，后者与 $(NH_4)_2SO_4\cdot CuSO_4\cdot 6H_2O$ 是同晶型的。

在卤化物和硫化物中，正一价的铊和银有些相似(Ag^+ 半径 = 126pm)；Tl_2S 仅能从微碱性溶液中被 H_2S 沉淀。铊的可变电荷数取决于 $6s^2$ 电子层是否受到扰动，这是引起其化学性质变化多样的主要原因。

16.6. 其它化合物

镓、铟、铊的硫化物 M_2S_3 都可由单质直接化合制得。但 GaS

也存在，它具有罕见的 Ga_2^{4+} 离子的层状晶格。氮化物 GaN 与水和酸不发生反应，于 1250K 将镓在氨中加热或于 750K 将 Ga_2O_3 在氨中加热可制得 GaN 相应的铟化合物最好由加热 $(NH_4)_3InF_6$ 制得。GaN、InN 这两种氮化物都具有纤维锌矿型晶格。

镓和铝相似，不能形成碳酸盐，但碱式碳酸铟能从溶液中沉淀取得。硫酸镓(III) $Ga_2(SO_4)_3\cdot 16H_2O$ 和硫酸铟(III) $In_2(SO_4)_2$ 两者都能形成矾类，但是由 Tl_2O_3 溶于稀硫酸而制得的 $Tl_2(SO_4)_3\cdot 7H_2O$ 则不能形成矾类。显然，这是由于 Tl^{3+} 离子（半径 = 95pm）对形成矾的晶格来说是太大了，这方面与镧系元素相似。

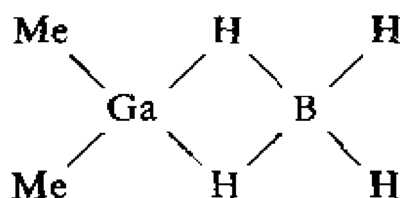
镓、铟、铊的水合盐是很常见的，它们通常含有八面体的 $M(H_2O)_6^{3+}$ 离子。这种水合离子在水溶液中是中强酸。质子迁移反应



$$M(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons M(H_2O)_5OH^{2+} + H_3O^+$$

的 pKa 值分别为 2.6(Ga)、3.7(In) 和 1.2(Tl)。因而它们正三价离子的盐都较大程度地水解，而它们的弱酸盐例如硫化物、碳酸盐、醋酸盐和氰化物在水中不存在。

铝和镓也能形成如硼（第 III 族第一个元素）所形成的那类桥键，但较罕见，其中一例是：



16.7. 有机金属化合物

三烷基镓 R_3Ga 可由三卤化镓和烷基铝在 KCl 存在的情况下制得，也可将金属镓和二烷基汞经过长时间加热制得。它们在空气中可自燃，遇水即水解：

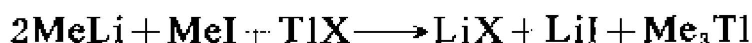


$$R_3Ga + H_2O \longrightarrow RGa(OH)_2 + 2RH$$

但它们与醚类和胺类形成非常稳定络合物。三乙基镓(*b. p.* 416K)在蒸气状态为单分子的，但在苯中为二聚体。

三甲基铟（*m. p.* 361K）是固体聚合物，可于373K由铟和Me_2Hg反应制得。固体三甲基铟的结构是特殊的，它具有不对称的桥，但在蒸气状态或苯中，它是单分子的，水解后生成$MeIn(OH)_2$，与稀的无机酸HX生成InX_3。其他已知的铟的三烷基化合物是单分子的，由二苯汞和铟作用制得的$(C_6H_5)_3In$也是单分子结构。

铊的三烷基化合物和三芳基化合物对热是不稳定的。用甲基锂和甲基碘处理卤化铊(I)可制得固体Me_3Tl:



$$2MeLi + MeI + TlX \longrightarrow LiX + LiI + Me_3Tl$$

它在空气中可自燃，但在水中仅水解到Me_2TlOH为止。它溶于乙醚和苯，并在这些溶液中显示单分子的性质。

三卤化铊和格林尼亚试剂作用可形成特别稳定的盐:



$$2RMgX + TlX_3 \longrightarrow [R_2Tl]^+X^- + 2MgX_2$$

(R＝烷基或芳基)

这些盐不水解。拉曼光谱表明，Me_2Tl^+离子在水溶液中具有C—Tl—C线型排列，它和等电子分子Me_2Hg中的排列相似。

16.8. 络 合 物

IIIB族金属以正三价状态出现在一些络合物中。镓和铟的三卤化物能形成许多氨络合物$MX_3(NH_3)_n$，式中n可大到7。铊(III)的相应氨络合物在水中迅速水解，但它的乙二胺络合物$Tl(en)_nX_3$(n=1、2或3)仅缓慢水解。三卤化铟与某些含硫配位体如Me_2S、MeSH和四氢噻吩形成1:2的络合物。

最稳定的含氧络合物是螯合物。镓和铟形成能溶于乙醇和苯的三-β-二酮络合物，其结构和铝的这类含氧络合物相似(图

16.4)。镓和铊形成和草酸络铝盐类相似的三草酸络合物 $M^{I}_{3}[Ga(C_2O_4)_3]\cdot H_2O$，镓、铟和铊这些金属都能形成含有三个 8-羟基喹啉的络合物（图 16.5）

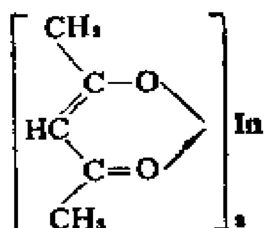


图 16.4. 铟的三-β-二酮络合物

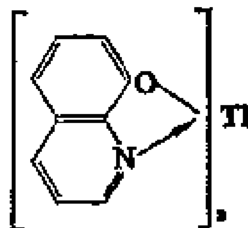


图 16.5. 铊的三-8-羟基喹啉络合物

镓、铟、铊三种金属和铝相似，都能形成醇盐，这些醇盐可认为是络合物，因为它们即使溶于惰性溶剂中也都是聚合的。

进修读物

A. J. Banister and K. Wade, The chemistry of aluminium, gallium, indium and thallium, Pergamon, Oxford, 1975.

I. A. Sheka, I. S. Chaus and T. T. Mityureva, The chemistry of gallium, Elsevier, Amsterdam, 1966.

A. G. Lee, The chemistry of thallium, Elsevier, Amsterdam, 1971.

第十七章　碳和硅(IV族)

17.1. 引　言

碳原子的电子层结构使这一元素具有各种显著不同的化学性质。它的四个价电子以 $2s^22p^2$ 的构型而处于 ^3p 基态，但极易激发并杂化成 $2s2p^3$，这也说明碳的特征化合价为 4，而且从未超过 4。

与碳不同，硅的 3d 轨道容易进入，故硅的价态变化较多，并有高的价态。例如在 SiF_6^{2-} 离子中，利用 sp^3d^2 杂化轨道，Si 能呈现大于 4 的共价。虽然电离能数据(表17.1)说明硅比碳更容易形成阳离子，但两种元素主要形成共价化合物。碳还呈现显著的链接性质，即同种元素的原子相键合的能力。之所以具有这种性质是由于对于共价单键而言，C—C 单键(表 17.3)具有特别高的强度，这一特点以及 C—H 键也具有非常大的强度，一起说明了存在许多有机化合物的原因。这里值得注意的是正链烷的 ΔH_f 呈负值，而 ΔG_f 值在正己烷以后变为正值。显然在链烷中碳和氢都没有空轨道，它们的配位数也不能增加，因此水解和类似反应的活化能

表 17.1　元素原子的性质

	C	Si
原子序数	6	14
电子构型	$[He]2s^22p^2$	$[Ne]3s^23p^2$
$I(1)/kJ\cdot mol^{-1}$	1090	786
$I(2)/kJ\cdot mol^{-1}$	2360	1575
$I(3)/kJ\cdot mol^{-1}$	4620	3220
$I(4)/kJ\cdot mol^{-1}$	6220	4350
共价半径/pm	77	117

表 17.2 元素的物理性质

	C		Si
	金刚石	石墨	
$\rho/\mathrm{gm^{-3}}$	3.51	2.25	2.33
$m.p./\mathrm{K}$	3820		1690
$b.p./\mathrm{K}$	5100		2970

表 17.3 碳和硅的平均键能 $E(\mathrm{M-X})/\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$

C—H	416	Si—H	293
C—C	348	Si—C	291
C═C	620	Si—Si	200
C≡C	810		
C—N	293		
C═N	617		
C≡N	880		
C—O	344	Si—O	370
C═O	710		
C—Cl	331	Si—Cl	360

高。但对于3配位的碳并非如此。

Si—Si单键颇为常见，但它与Si—O或Si—X间所形成的键相比它就弱得多。因此Si—Si键是较短的，且容易断裂，以致含有Si—Si单键的化合物难以鉴定。

17.2. 元 素

单质碳以两种晶型存在。在金刚石中碳原子以四面体等距离地(C—C＝154pm)排列着(图17.1)。它们以电子对共价结合，这些电子对占有了由sp^3杂化轨道重叠而形成的定域分子轨道。这种结构使晶体具有很大的硬度，而且可有四个轮廓分明的解理面。

在石墨晶体中碳原子层是一种有规则的六方形网状结构，键

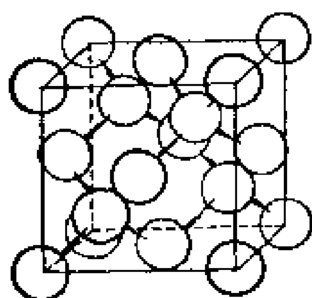


图 17.1. 金刚石结构

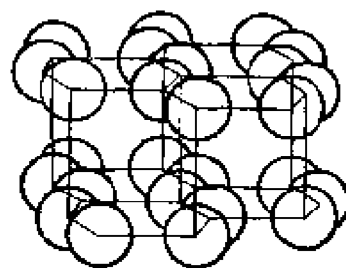


图 17.2. 石墨结构

级为 1.33，其中 C—C 键长为 142pm，不同层间距离为 340pm (图17.2)。同一层中每个碳原子与其他三个原子以共价键相结合，这种共价键可由sp^2杂化轨道重叠而建立的定域分子轨道来描述，而每一轨道中容纳 2 个电子。在未杂化的 p 轨道中的电子形成了金属类型可流动的体系。在单晶时石墨是软的，并且具有很好的解理性，这是由于一层原子容易在另一层上滑动的原因。碳有特别高的 *m.p* 和 *b. p.* 。

碳(占地壳的 0.08%)可以金刚石、石墨和其他较不规则的单质形式存在，也可以固体、液体和气体碳氢化合物以及石灰石、菱镁矿和白云石等碳酸盐矿物形式存在。大气中含有 0.03%体积的 CO_2，由生物产生的多种化合物都是来自 CO_2。

透明金刚石偶然带有颜色，由于折射率高(～2.42)，经琢磨后增强了内部反射和光彩，故用作钻石。金刚石在工业上很重要：较大的、不透明的、天然的金刚石被装配成工具，用以切割金属和钻探岩石，金刚石粉末是一广泛使用的磨料，可用以装备磨轮和切割轮，将石墨加热到温度约 3000K、压力超过 10^4MPa 并在少量金属(例如 Mn、Fe 或 Co)存在条件下，可制得一些颗粒较小的金刚石，这可能由于金属薄膜能溶解石墨碳而使之以金刚石形式结晶出来。

石墨，天然出产是有限的，但它可根据所需用途以各种方式制

得。具有润滑作用的纯而软的细粉状石墨可由艾奇逊(Acheson)法制备。这方法是将粉状焦炭在电炉中充当电阻使温度达～2800 K时加热约一天，也许因焦炭或电炉壁中有少量硅起催化作用使焦炭转化成石墨。

电极和其它耐高温材料所需要的块状石墨可以混合粉状焦炭(品种见后)及沥青，将该塑性物经模制、压制或挤压成一定形状，加热到～1500K以除去挥发物，最后将它们作为电阻元件于电炉中在～2800K进行石墨化而制得。其纯度决定于所用的原料和生产过程中所采取的措施；用作为电极或原子反应堆材料的石墨纯度就要求高。后一用途的石墨块是用挤压方法制得，这样使微晶定向并使成品显各向异性。

石墨在已知物质中是唯一随温度上升而机械性能增强的物质，因此在金属粉末如铍和高熔“硬金属”如TiC粉末的高温热压(>1750K)中，石墨可用作冲模和柱塞。

其它人造的碳是：

(i) 木炭，由木材、纤维素或糖碳化制得。产品的灰分决定于原材料，可以达到很低的程度。

(ii) 焦炭，由煤碳化制得，其组成和机械性质变化范围很大；由沥青和原油蒸馏所得残渣进行碳化制得的焦炭是比较匀一的产品。

(iii) 气碳，可从制煤气的蒸馏罐上部得到。

(iv) 骨碳，可将处理过的兽骨碳化而制得，是由附着在磷酸钙上分散很细的炭所组成。这种碳的表面积很大，因此能吸附有色物质而用于溶液的脱色。

(v) 炭黑，可在空气不足情况下燃烧天然气并在冷却的金属板上收集烟炱制得；其灰分低，但含有焦油、液体和气体的碳氢化合物。它也有大的表面积，硫化橡胶时，将炭黑加入作为催化剂，

在橡胶制造中也用作为填料。

(vi) 碳纤维，将所选聚合物如聚丙烯酸酯和聚丙烯腈小心地在控制下进行高温分解即可制得。这种材料具有特别大的强度/重量比。

上述五种通常称为无定形碳，但它们大多数都有些结晶性，制备温度愈高，结晶性也愈高。

低于～1050K 时金刚石在氧中并不着火，在 1250K 仅为硫蒸气慢慢侵蚀。石墨稍易反应，960K时在氧中着火。两者燃烧时具有明亮而无焰的辉光而生成二氧化碳。金刚石的结构使它在化学上不活泼，但石墨的结构允许试剂在碳原子的层平面间渗透。因此，虽然石墨不受稀酸的侵蚀，但在加有少许 $KClO_3$ 的浓 H_2SO_4 和 HNO_3 混合物的作用下可转变为石墨氧化物。当碱金属渗透到石墨的平面层之间时，会形成其它的层状化合物(17.10)。

硅(占地壳的 25.7%)，虽然其丰度仅约为氧的一半，但它仍是第二个最丰富的元素。它广泛地以 SiO_2、硅酸盐和铝硅酸盐等许多形式存在。单质硅是硬而呈灰色的晶体，工业上可在电炉中将硅石和碳或 CaC_2 加热制得。在加热的管中用氢还原四卤化硅可制得晶体硅，它具有金刚石型结构；其原子间距离为 234pm。它能以区域精炼(19.3)直至杂质含量小于 $10^{-7}\%$。后者可作为半导体器件，例如晶体管。

硅溶解于除 Bi、Pb 和 Tl 以外的大多数金属中，通常形成硅化物。它用作为脱氧剂和钢制造中的合金组分，并大量地用于耐酸铁的制造中。在这些用途中，硅常以硅铁形式加入，后者是以 SiO_2 和 Fe_2O_3 用碳的电化学还原制得。

硅在化学上较碳活泼。670K 时它在氧中燃烧，反应强烈地放热：



$$Si+O_2 \longrightarrow SiO_2 \quad \Delta H=-800kJ\cdot mol^{-1}$$



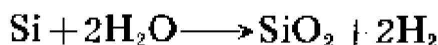
$$C+O_2 \longrightarrow CO_2 \quad \Delta H = -393 kJ\cdot mol^{-1}$$

硅能与下述元素在不同温度时直接化合：卤素 570K 以上，硫蒸气 870K，氮 1570 K，碳 2250K。虽然它耐酸(除 HF外)，但受热碱的侵蚀：



$$Si+2NaOH+H_2O \longrightarrow Na_2SiO_3+2H_2$$

赤热时受水蒸气侵蚀：



$$Si+2H_2O \longrightarrow SiO_2+2H_2$$

17.3. 卤 化 物

由于碳原子有形成链的倾向，所以碳的卤化物非常多。少数含 Si 链的卤化物已被制得。

简单的四卤化物，CF_4 和 SiF_4 是气体；CCl_4、$SiCl_4$ 和 $SiBr_4$是液体；CBr_4、CI_4 和 SiI_4 是固体。

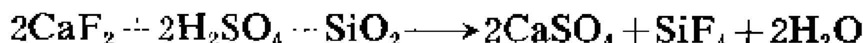
将 Cl_2 通入含少量碘的 CS_2 中可以大量地制得四氯化碳：



$$CS_2+3Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2 + CCl_4$$

(*b. p.* 411K) (*m. p.* 350K)

四氟化硅可方便地以浓 H_2SO_4 处理萤石和硅石的混合物制得：



$$2CaF_2+2H_2SO_4+SiO_2 \longrightarrow 2CaSO_4+SiF_4+2H_2O$$

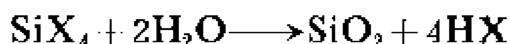
水份被硫酸吸收而留下；将 SiF_4 通过干燥的 NaF 时，HF 因形成固体 $NaHF_2$ 而被除去。其它硅的四卤化物通常由硅直接与卤素化合制得。混合的四卤化物例如 SiF_3Cl 和 $SiCl_2Br_2$ 也已制得。

碳的氟化物是有趣的。470K 时氟可进入石墨晶格形成间充化合物$(CF)_n$。在较高温度下则生成 CF_4、C_2F_4、C_2F_6 和 C_3F_8 的混合物。碳氟化合物可方便地在 450K 左右以碳氢化合物通过氟化钴(III)或将碳氯化合物通过SbF_3[斯华兹(Swarts) 反应]制得。在这些条件下，用CCl_4代替碳氢化合物时，则可得CCl_3F、CCl_2F_2、$CClF_3$ 和 CF_4 的混合物。称为氟利昂的碳的氟氯化物的混合物是

有用的具挥发性、无毒和无腐蚀性的冷冻剂。高沸点的碳氟化合物为重要润滑剂，与相应的碳氢化合物相比，它们对热的活泼性和敏感性较小。

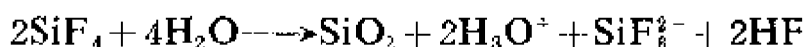
碳氟化合物是惰性的，由于氟的电负性高，它们的衍生物与碳氢化合物的衍生物之间常有十分不同的性质。例如$(CF_3)_3N$不是碱性的，由于氟原子对电子的吸引阻碍了氮起给予体的作用。

由于只能利用s和p轨道形成键，所以碳的卤化物不水解。这一点使其最大共价数限制在4并阻碍了水分子中氧原子将电子给予碳原子。然而，因为硅的3d空轨道在3s和3p上面并不远，所以硅的卤化物确能水解：



$$SiX_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4HX$$

然而，对四氟化硅，所形成的HF与部分四氟化物生成氟硅酸：



$$2SiF_4 + 4H_2O \longrightarrow SiO_2 + 2H_3O^+ + SiF_6^{2-} + 2HF$$

八面体的SiF_6^{2-}离子是硅的仅有的含卤络合物，其键合包含着sp^3d^2杂化，因而碳不能形成这样的化合物。已知氟硅酸H_2SiF_6仅存在于溶液中，是一种强酸。它的重金属盐是可溶的。而其Na、K、Ba和镧系元素的盐则是微溶的。

硅形成的含Si链的卤化物为数不多；其中之一是与各种卤素形成通式为Si_2X_6的化合物，其它氯化物可达到Si_6Cl_4，溴化物可达Si_3Br_8。氯化物Si_5Cl_{12}可由三甲胺对Si_2Cl_6作用制得，它可能是具有季戊烷结构的$Si(SiCl_3)_4$。

与碳不同，硅类似Ge、Sn和Pb可形成二卤化物。在高温下$Si/SiCl_4$系统中压力与温度间的关系表明存在下列平衡：

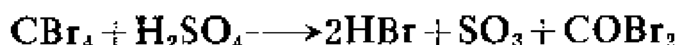


$$Si + SiCl_4 \longrightarrow 2SiCl_2$$

但二氯化物仅在1400K以上才能以可觉察的量存在。

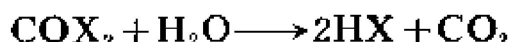
碳形成卤氧化物：COF_2和$COCl_2$是无色气体，它们是由一氧化碳和卤素结合而制得。其分子是平面形的，暗示其为sp^2杂化形

式。在 $COCl_2$ 中由于 C—O键的自旋成对的电子强烈排斥着每个 C—Cl 键，使 C—Cl 键角较小，仅为 112°。二溴氧化碳(溴化碳酰) $COBr_2$ 是无色液体，最好的方法是将浓 H_2SO_4 滴加到 CBr_4 制得：



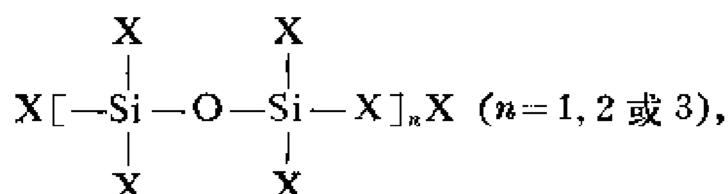
$$CBr_4 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HBr + SO_3 + COBr_2$$

这三种化合物都易水解：



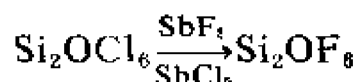
$$COX_2 + H_2O \longrightarrow 2HX + CO_2$$

硅的卤氧化物的结构为



$$X[-\underset{X}{\overset{X}{Si}}-O-\underset{X}{\overset{X}{Si}}-X]_nX \quad (n=1, 2 \text{ 或 } 3),$$

它们能由氧和氯或溴的混合物处理 SiO_2，或用含水醚使四卤化硅部分水解制得。其氟化物 Si_2OF_6 可从相应的氯化物进行氟化制得：

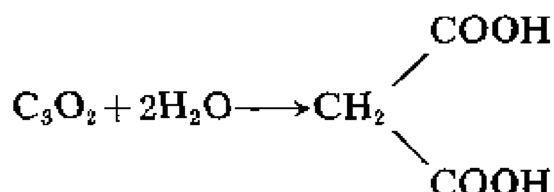


$$Si_2OCl_6 \xrightarrow[SbCl_5]{SbF_3} Si_2OF_6$$

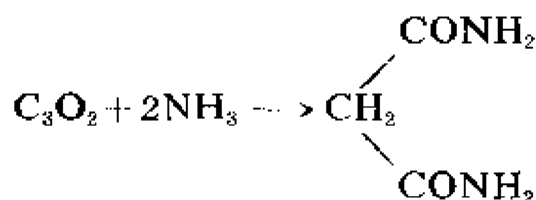
17.4. 碳的氧化物

17.4.1. 二氧化三碳

二氧化三碳 C_3O_2 是一种气体，它由丙二酸或它的一种酯与 P_2O_5 加热时产生。干燥时在室温下相当稳定，但温热时易聚合；这样产生的液体(*b.p.* 297K)进一步聚合成深红色水溶性的固体。C_3O_2 的性质象丙二酸酐：



$$C_3O_2 + 2H_2O \longrightarrow CH_2(COOH)_2$$



它与氧的混合物在火花中能爆炸。它的分子是线形的，但结构式



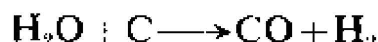
却过于简单，因其中的键都稍短于双键，碳—碳键距为 128 pm（与 133pm 比较），碳—氧键距为 116pm（与 122pm 比较）。分子中有两个 π 键体系（与 N_2 的叁键比较），但它们是非定域的，并且仅贡献分数的 π 键。

17.4.2. 一氧化碳

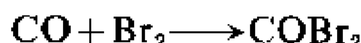
一氧化碳 CO 能由甲酸脱水制得，但它在水中的溶解度太小，因而不能认为是酸酐。这气体在工业上大量地由碳和CO_2于高温下进行"发生炉煤气"反应制得：



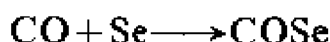
一氧化碳也是"水煤气"反应的产物之一：



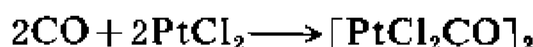
它与氯和溴在阳光下反应，而与熔融硫和加热的硒则在暗处即反应：







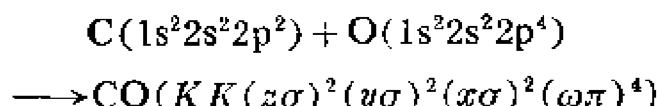
某些过渡金属与一氧化碳形成羰基化合物(17.12)，这些金属的一些盐和络合物也能与 CO 化合：



氢与 CO 的反应为制造甲醇的工业过程提供了基础，这是在高压下，在铜锌混合催化剂上面进行的。虽然 CO 在常压下不溶

于水也不与水反应，但在高压下却能生成甲酸。在相似条件下CO与 NaOH 水溶液化合生成甲酸钠。

CO 分子与 N_2 是等电子的，它们的分子轨道形式上也是相同的：



$$C(1s^22s^22p^2)+O(1s^22s^22p^4)\longrightarrow CO(KK(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(\omega\pi)^4)$$

然而 CO^+ 离子比中性分子具有较短的碳—氧键，这说明最高的占有轨道是非键轨道，相反地 N_2^+ 离子却比中性分子具有较长的N—N 键。可能在一氧化碳中氧的 2s 电子形成一对孤对电子($z\sigma$)而碳的一个 sp 杂化轨道容纳第二对孤对电子($y\sigma$)。成键轨道($x\sigma$)将由碳的一个 sp 杂化轨道和氧的 p 轨道重叠而形成。余下的(单占有的)2p 轨道侧面重叠产生两个 π 型分子轨道，它略靠近氧。电离可能发生在碳的孤对电子上而不是在 π 键轨道上。π 电子的偶极矩被碳的孤对电子强烈地抵消了；羰基化合物中所表现出的配位能力也是由于这对孤对电子的原因。

17.4.3. 二氧化碳

在室温下二氧化碳是最稳定的碳的氧化物。工业上可自烟道气和石灰窑中回收，气体中存在的 SO_2 和 H_2S 可用 $KMnO_4$ 及 Na_2CO_3 水溶液洗涤而除去。二氧化碳溶解于水，在 S. T. P. 条件下形成 0.04 摩尔浓度的溶液，其中碳酸仅略微电离。



$$H_2O+CO_2\rightleftharpoons H_2CO_3\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}H_3O^++HCO_3^-$$

当温度升高，平衡向左移动，并且气体能从水中被完全逐出。在10^2kPa下。CO_2 饱和溶液的 pH 是 3.7。工业上气体被固化成干冰，加入氧中作为呼吸兴奋剂，加入有香味的水作为碳酸饮料。

CO_2 分子是线形的，碳—氧键距为115pm，它明显地比双键的计算数值(122pm)短。可预料在相互垂直的平面上有两个 π 键体

系，每个 π 键体系遍及所有的中心上(参考二氧化三碳)，它在CO_2分子每个环节中的贡献略大于半个 π 键。

17.4.4. 碳的氧化作用的热力学

碳的氧化物及它们单质的标准摩尔熵($J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)是：

	C	O_2	CO	CO_2
S^0	6	204	197	213

因此在 298K 时下述反应标准熵变是：



(a) $$2CO(g)+O_2(g)\longrightarrow 2CO_2(g)$$

$$\Delta S^0=(2\times 213)-[(2\times 197)+204]$$
$$=-172\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$



(b) $$C(s)+O_2(g)\longrightarrow CO_2(g)$$

$$\Delta S^0=213-(204+6)=+3J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$



(c) $$2C(s)+O_2(g)\longrightarrow 2CO(g)$$

$$\Delta S^0=(2\times 197)-[204+(2\times 6)]$$
$$=+178\ J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$$

虽然这些数值为 298 K 时的变化值，但它们仍是高温下碳一氧体系中反应热力学的指南。对任一反应

$$-\Delta S=\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)_p$$

表示自由能对温度的梯度。只要反应物或产物的物理状态(在式中括号内表示的状态，例如固体的熔化或气体的冷凝)没有变化，则曲线的斜率非常接近直线形。

图 17.3 表示三个氧化反应的自由能一温度图。这个组合图称之为爱林翰(Ellingham)图，其中各反应共同的反应物(这里指氧)的摩尔数是相同的。

反应(a)ΔS 是负的，而 ΔG 随温度增加；(b)ΔS 近乎零，而ΔG几乎不变；(c)ΔS 是正的，而 ΔG 降低。对于反应

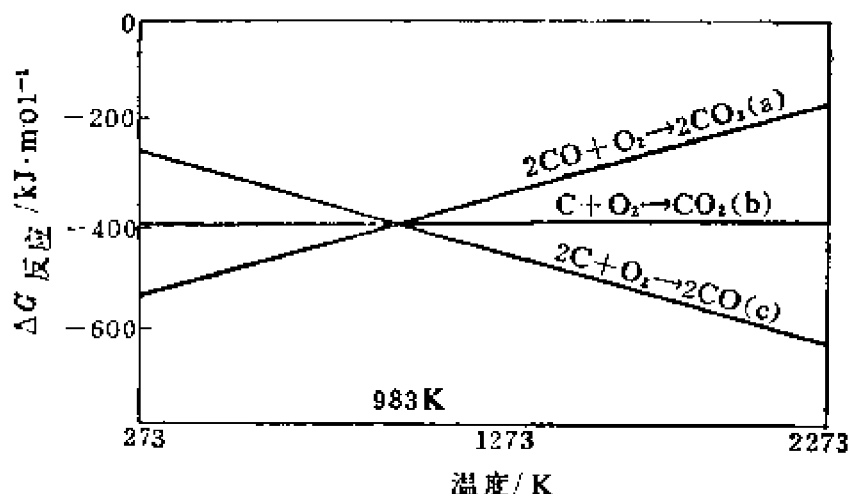


图 17.3. 表示所列出的三个反应中反应自由能随温度变化的爱林翰图



$$2CO \longrightarrow CO_2 + C$$

的自由能变化可以$\Delta G(c) - \Delta G(b)$表示。这一反应的 ΔG 在 983 K 以上是正值，但在该温度以下则是负值。因此较高温度有利于 CO 的形成，而较低温度则有利于 CO_2 的形成。

在图 17.3 中加入表示金属氧化时的自由能变化的曲线，即形成另一图形(图 17.4)，从后图可推论温度对各种氧化物被碳或一氧化碳还原成金属时的影响。

在图中首先要注意的是与金属氧化有关的所有的线是直线(所涉及的金属处于单相时，例如固体锰)、或者由分段直线所构成，其中在相转变点时直线的方向就发生变化(例如锌和镁的熔点和升华点)。其次，可观察到所有的斜率是正的，即 ΔG 随温度而增加。

正常情况下，金属氧化物的原子处于高度有序的晶格中，因此氧化物具有低的熵值。但气态氧的熵值是高的；因此在氧化作用



$$2M(s) + O_2(g) \longrightarrow 2MO(s)$$

中，$\Delta S_{反应}$ 是负的。当温度较高时，出现液态金属被氧氧化的过程，此反应在熔点以上时 $\Delta S_{反应}$ 变得较负，并且在沸点以上时，$\Delta S_{反应}$

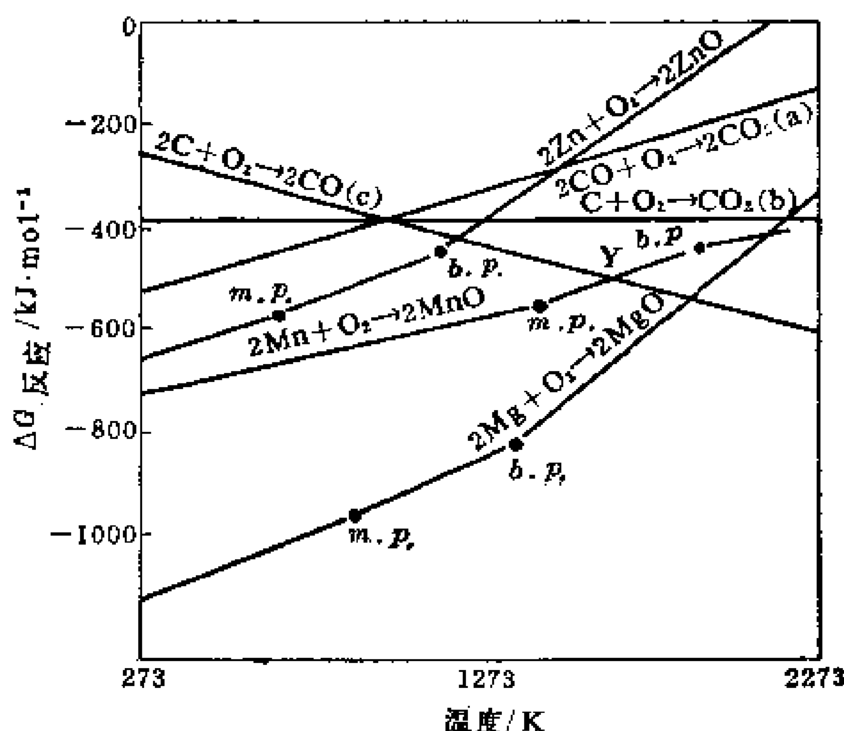


图 17.4. 说明金属氧化物还原反应的自由能—温度图

甚至变得更负，这是由于蒸气中的无序比液体中为大的原因。

若考察一下图 17.4 中的 Y 点，可以看出在这点上对于反应：



$$2Mn+O_2 \longrightarrow 2MnO \quad (d)$$



和

$$2C+O_2 \longrightarrow 2CO \quad (c)$$

有相同的 ΔG 值。而且对反应：



$$2MnO+2C \longrightarrow 2CO+2Mn \quad (e)$$

其 $\Delta G=0$。在这温度以上 $\Delta G(d)>\Delta G(c)$，于是 $\Delta G(e)$ 为负值。在平衡时，如 Mn 的有效质量超过了 MnO 的有效质量，则有利于金属氧化物的还原。但是 (d) 线（图 17.4）在更高温度下才到达 (b) 线。因为存在生成熵为正值的稳定的一氧化碳，所以许多过渡金属氧化物在中等温度下能被碳还原，MnO 就是其中的典型例子。显然若 CO_2 是碳所能形成的唯一的氧化物，则这些金属氧化物被碳所还原就需要较高的温度。大多数金属矿石或是氧化物，或是

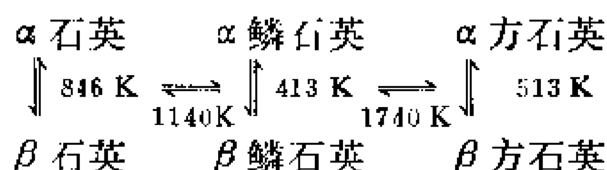
易转变为氧化物的化合物，而以焦炭形式存在的碳又是廉价、易得到的还原剂，因此这些热力学的事实是相当重要的。

从图 17.4 尚能见到在近 1900 K 时氧化镁可被焦炭还原。然而 CaO 和 Al_2O_3 等氧化物的生成自由能很低，用焦炭还原时要求将反应物加热到非常高的温度，这点是不经济的。

虽然从热力学上说，碳能容易地还原某一特定的金属氧化物，由于其它理由可能并不适宜。例如会形成金属碳化物。

17.5. 硅的氧化物

与单个的二氧化碳分子不同，二氧化硅形成缩合的、无限延伸的三维体系，它们是高熔点固体。硅石有三种晶形：石英、鳞石英和方石英，都有低温(α)和高温(β)变体。



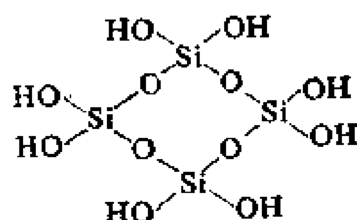
在方石英中 Si 原子如同金刚石中 C 原子那样排列，所不同的是 O 原子处于两个 Si 原子的中间。在石英和鳞石英中原子以螺旋状排列代替了规则的结构。在这些变体间转变缓慢，且三种晶形都存在于自然界。然而它们相应的 α 和 β 变体间的转变是迅速的。

硅石在 1983 K 熔化。即使缓慢冷却熔融物时，也开始形成玻璃状、非晶体的固体。它的塑性范围大，使大块熔融物也能煅制，或吹制成空心皿。它的膨胀系数小，因此不受热骤变的影响；它具有特别是对于紫外光的透过性，因此又适宜于制造透镜和棱镜。现在制造了特纯的人造硅石，用作制备电器工业所需的纯材料(如晶体管)时所用的实验室器皿，以及要求有最小吸收的光学另件。

硅胶是一种硬的、粒状半透明的、约含 4% H_2O 的物质。它可由酸化碱金属硅酸盐溶液所生成的完整的凝胶除去盐和水份而

制得，它具有大的表面积。硅胶用作干燥剂、芳基卤化物水解成酚时的催化剂以及其它催化剂的载体，如萘氧化成邻苯二甲酸或 SO_2 氧化成 SO_3 时所用的 V_2O_5 催化剂就以硅胶为载体。含 10～13% Al_2O_3 的硅-铝胶可用一种无机酸使硅酸盐和铝酸盐溶液共同胶凝而制得，它是石油裂解的一种催化剂。

单硅酸 $Si(OH)_4$，也许是在稀溶液中形成的唯一的硅酸形式。然而以潮湿空气作用于 SiS_2 而制得的硅酸进行等温脱水时，则生成被认为具有下述结构的 $H_8Si_4O_{12}$ 酸：



进一步以二氧杂环己烷或 SO_2Cl_2 脱水成其它硅酸的证据还不太确切。

17.6. 其它硅一氧化合物

当三氯硅烷以蒸气在 720 K 水解时，生成具强还原性的化合物$[(HSiO)_2O]_n$。其结构与云母相似，具有六方形连接成的大片层，Si 原子在六方形的角上，而 O 原子则在六方形每一边的中点（图 17.5）。当加热到 780 K，这化合物就失去可能在片层之间形成氢键的氢原子，从而转变为 Si_2O_3，片层间的键便由 Si—Si 连接所代替。

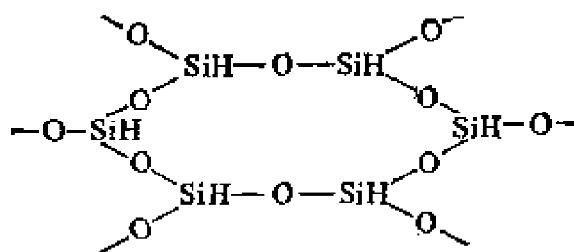
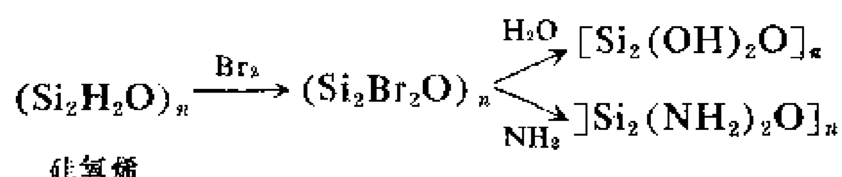


图 17.5. $[(HSiO)_2O]_n$ 的结构

硅氧烯是类似的片状化合物，为白色固体，可由 HCl 气体和乙醇作用于 $CaSi_2$ 制得。它在空气中可以自燃，并且是强还原剂。H 原子可部分或完全被卤素取代：

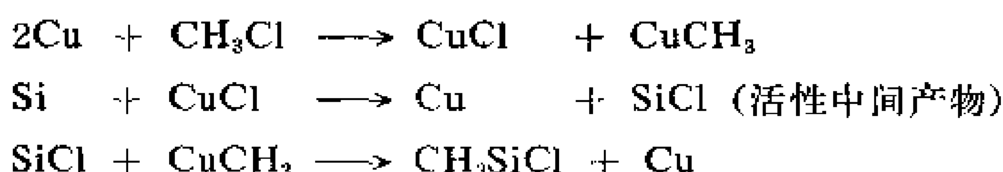


$$(Si_2H_2O)_n \xrightarrow{Br_2} (Si_2Br_2O)_n \begin{cases} \xrightarrow{H_2O} [Si_2(OH)_2O]_n \\ \xrightarrow{NH_3} [Si_2(NH_2)_2O]_n \end{cases}$$

硅氧烯

17.7. 聚烃基硅氧(聚硅酮)

由烷基或芳基取代的卤化硅水解时，产生聚烃基硅氧。这些卤素衍生物可在 750K 将烷基或芳基卤化物通过铜-硅合金上制得。其机理已证实如下：

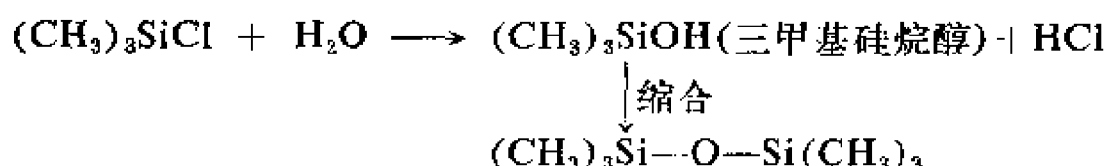


$$2Cu + CH_3Cl \longrightarrow CuCl + CuCH_3$$

$$Si + CuCl \longrightarrow Cu + SiCl \text{（活性中间产物）}$$

$$SiCl + CuCH_3 \longrightarrow CH_3SiCl + Cu$$

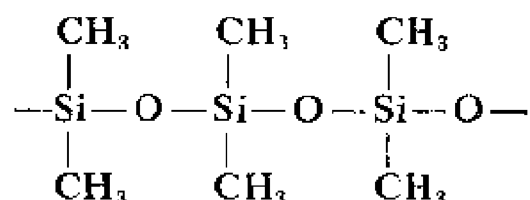
等等，经过 $(CH_3)_2SiCl$ 和 $(CH_3)SiCl_2$ 等，直至硅的四个化合价被饱和。$(CH_3)_3SiCl$ 水解产生乙硅醚：



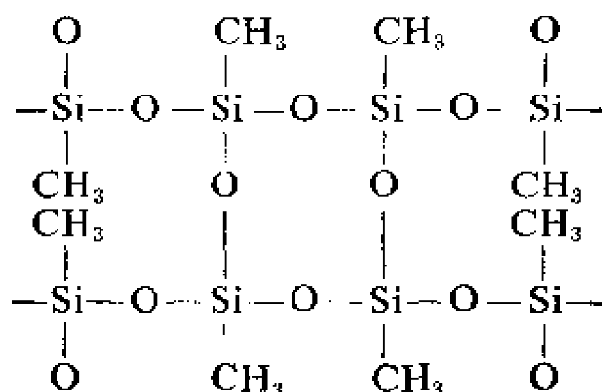
$$(CH_3)_3SiCl + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3SiOH\text{(三甲基硅烷醇)} + HCl$$

$$(CH_3)_3SiOH \xrightarrow{\text{缩合}} (CH_3)_3Si-O-Si(CH_3)_3$$

$(CH_3)_2SiCl_2$ 水解产生链状化合物：

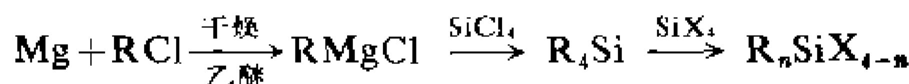


CH_3SiCl_3 水解产生交联的链状体系：



交联的程度和取代的烷基或芳基的性质决定了聚合物的性质。从油状流体至橡胶性固体，所有的聚合物都具有防水性、绝热性、电绝缘性。这些性质使它们在工业上得到广泛应用作为润滑剂、防沫剂、低温水力流体，还可用于化妆品中。

虽然最好用一硅化二铜方法制备甲基取代的化合物，但也常用格林尼亚型合成法以制备其它的烷基和芳基取代物质：



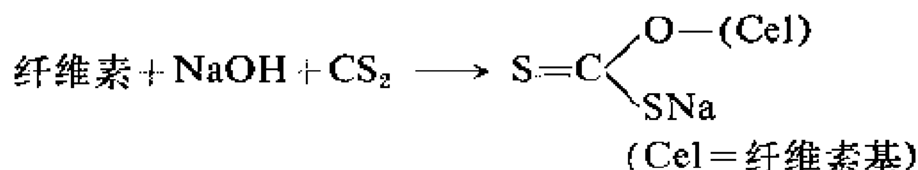
$$Mg + RCl \xrightarrow[\text{乙醚}]{\text{干燥}} RMgCl \xrightarrow{SiCl_4} R_4Si \xrightarrow{SiX_4} R_nSiX_{4-n}$$

17.8. 硫　化　物

17.8.1. 碳的硫化物

二硫化碳 CS_2 是挥发性液体（*b. p.* 319 K），具高折射性，不溶于水，但溶于乙醇和醚。分子是线形的，C—S 距离为 155 pm，这表明键实际上属于双键。因为同样一对原子的单键距离是179pm。

CS_2 可由硫蒸气作用于电热的焦炭制得。它主要用作溶剂。以及用于 CCl_4、粘胶丝和均二苯硫脲的制造中。碱纤维素与 CS_2 化合生成纤维素黄酸酯。



（Cel＝纤维素基）

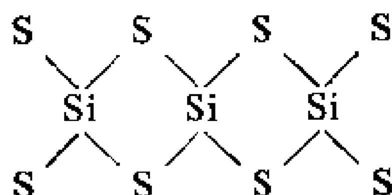
当它通过喷丝头挤出进入酸浴时，即产生人造丝。均二苯硫脲

$S=C(NH\cdot C_6H_5)_2$ 可由 CS_2 通入沸腾的苯胺制得。它用于染料和药物的制造，以及橡胶的硫化。

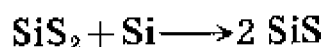
棕色聚合物$(CS)_n$可由 CS_2 暴露于光中生成；而低硫化物 C_3S_2 可在 CS_2 液体下面的碳电极间产生电弧放电时生成。如果电弧在碳阴极和硒或碲阴极间产生，则生成液体 CSSe 或 CSTe。

17.8.2. 硅的硫化物

二硫化硅形成纤维状结晶的大分子，其结构介于单个的 CO_2 分子和三维 SiO_2 的结构之间。其中硫原子四面体排布在 Si 原子周围：



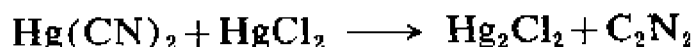
虽然 SiO 固体不能从 SiO_2 制得，但一硫化物 SiS 可由 SiS_2 与硅加热制得：



$$SiS_2+Si\longrightarrow 2\,SiS$$

17.9. 氰的化合物

氰 C_2N_2 易从氰化汞(II)和氯化汞(II)加热时放出：



$$Hg(CN)_2+HgCl_2\longrightarrow Hg_2Cl_2+C_2N_2$$

这种无色、非常毒的气体(*b. p.* 为 252 K)与碱溶液反应生成氰化物和氰酸盐的混合物。



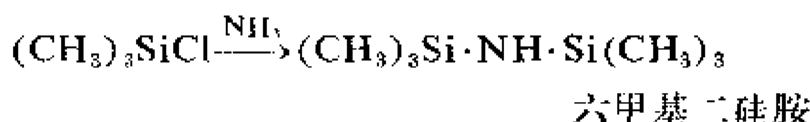
$$C_2N_2+2OH^-\longrightarrow CN^-+CNO^-+H_2O$$

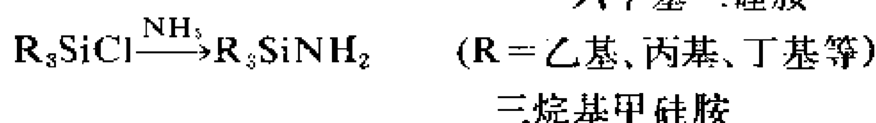
C_2N_2分子是线形的，没有偶极矩，分子内的距离，C—N 为116pm，C—C 为 137 pm。由于 C≡N 键长为 115 pm 而 C—C 单键键长为 154 pm，这暗示 C≡N 基的 π 键是充分离域性的，以至减少了碳和氮间电子密度而增加了碳和碳间的电子密度。

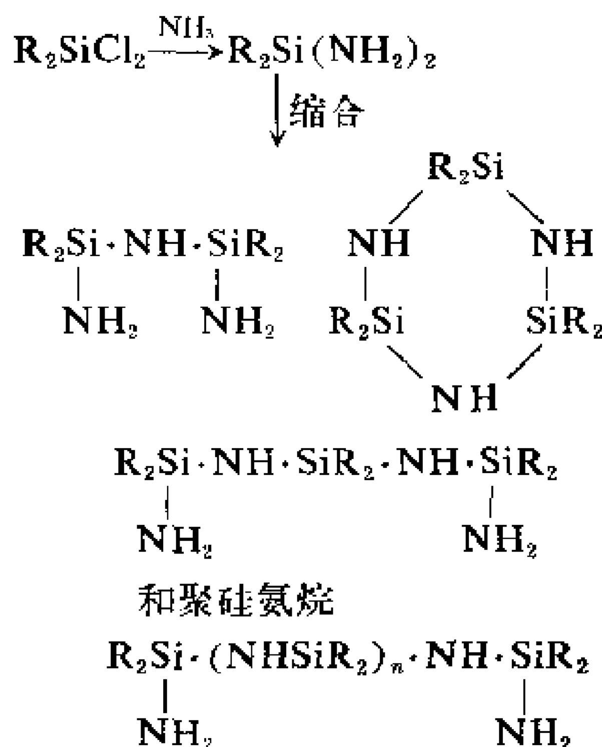
氮化硅 Si_3N_4 是耐火材料，可在 1600 K 以上由单质直接化合制得。另一种方法是让硅的氢化物或卤化硅与氨反应并加热所生成的氨基和亚氨基硅烷，这些反应能得到聚合物$[Si(NH_3)_2]_n$，这聚合物能生成 Si_3N_4。

含有 Si—N 键的有机硅化合物是很多的。举例如下：









当 R 是小基团(H、Me、Et)时，主要产物是聚硅氨烷，但当 R 是丁基或芳基时，六员环的化合物占优势。

三卤硅烷与氨反应几乎完全产生聚硅氨烷。将烷基硅烷转化为硅氮化合物比将其卤化物转化为硅氮化合物，需更多的亲核试

剂。锂在液氨中的溶液将 Et_3SiH 转化成 Et_3SiNH_2，即三乙基甲硅烷基胺和 $(Et_3Si)_2NH$ 即六乙基二硅氮烷的混合物。

17.10. 石墨化合物

石墨吸收液态钾并同时在垂直于解理面的方向膨胀。当过量钾蒸发去后，留下具有组成为 KC_8 的铜色物质，它在进一步加热时转化成 KC_{24}。X 射线测定指出在 KC_8 结构中：钾原子嵌入石墨结构中各层的碳原子之间，而在 KC_{24} 中，则每隔一层才嵌入钾原子。KC_8 不再具有原来石墨的抗磁性。而事实上 KC_8 的导电性却比固体钾好，通过平衡压力的测量也已证明 KC_{24} 的存在。层状化合物 MC_8 和 MC_{24}(M 表示 Rb 或 Cs) 也已制得，它们的稳定性随着金属原子半径增大而增加。这些化合物中的键本质上是离子性的。

石墨在 $KClO_3$ 的 HNO_3 溶液中加热一段时间后，也膨胀形成石墨氧化物，石墨中平面间距离比正常的 340 pm 增加了。石墨氧化物吸收水份。当这些物质在 P_2O_5 上面干燥时，平面间距离为 ～600 pm，保留于空气中时则为 ～900 pm，浸入水中时为 ～1.1 nm。一种快速制备方法是将石墨和 H_2SO_4、$NaNO_3$、$KMnO_4$ 的混合物在低于 320 K 加热不超过 45 分钟。这样制得的"干的"氧化物无论所用石墨种类如何，其组成据说都是 $C_7O_4H_2$。C 与 O 的比值已有不同的报导，但常不到 2:1。产物的颜色从黄至暗棕色间不同。氧化物是不稳定的，在 ～470 K 分解成 CO_2、CO 和碳。

石墨氧化物的组成和结构已有很多研究，但还没有最后结果。可能是石墨的平面芳环(图 17.2) 皱折起来并部分被破坏从而形成 C—OH 和 C=O 两种键。虽然氧化物显某些酸性特征 ($C—OH \longrightarrow C—O^- + H^+$)，但平面间原子的键合与碱金属化

合物相反，主要显共价性。

“石墨盐”也已制得。例如在强氧化剂存在下，硫酸与石墨形成化合物 $C_{24}HSO_4 \cdot 2H_2SO_4$。磷酸、硒酸以及高氯酸和石墨的反应有相似处。$CrO_2Cl_2$ 和 CrO_2F_2 与石墨也可形成层状化合物；470 K 时石墨和氟反应的产物 $(CF)_x$ 也属同样的类型，层间距离为 817 pm。

17.11 碳 化 物

碳化物可分成四种类型：(1)盐型的，(2)间充型的，(3)铁型的和(4)共价型的。

(1) 盐型的碳化物

这类化合物常可从金属、金属氧化物或金属氢化物与碳、一氧化碳或烃类一起加热制得。盐型的碳化物易水解，可根据它们水解所产生的脂肪烃予以分类。

(a) 当用水处理例如 CaC_2、CrC_2、BaC_2 和 MgC_2 等乙炔化合物时，产生乙炔。乙炔化物可由加热氧化物与碳制得。它们具有四方形晶体，所含的 M^{2+} 和 C_2^{2-} 离子的排列与岩盐中的 Na^+ 和 Cl^- 离子的排列相似，但平行于 C—C 键的 c 轴变长了($c/a \sim 1.2$)。相反，化合物 Cu_2C_2、Ag_2C_2 和 Au_2C_2 能从水溶液沉淀析出，Cu_2C_2 是将乙炔通入氯化铜(I)的氨溶液生成，而 Au_2C_2 是将乙炔通入硫代硫酸金(I)所制得。它们形式上是炔化物，但不能被水水解，也许是它们比 CaC_2 更具共价性的原因。

(b) 甲烷化物，例如 Al_4C_3 和 Be_2C，水解时产生甲烷：



$$Al_4C_3 + 12\ H_2O \longrightarrow 4\ Al(OH)_3 + 3\ CH_4$$

上述两种碳化物都可在 1800 K 左右从单质化合制得，这些物质比乙炔化物硬得多。

(c) 碳化镁 Mg_2C_3，可从加热 MgC_2 制得，据认为它含有 C_3^{4-}

离子，水解时产生丙炔。



$$Mg_2C_3 + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,Mg(OH)_2 + CH_3{-}C{\equiv}CH$$

当将钍和镧系元素的氧化物和碳在电炉中加热时，也形成碳化物 MC_2。已报导它们水解时产生乙炔、烯烃和氢的混合物。但较近的研究提出纯的 ThC_2 仅产生乙炔，故 ThC_2 属于乙炔化物。

（2）间充型碳化物

这些化合物可在 2300 K 左右直接使金属和碳结合或使氧化物以碳还原制得。它们是熔点非常高的材料(特别是 TaC，*m. p.* 为 4170 K)，良导体，很硬但较脆。除处于氧化条件外其化学性质不活泼。以 WC 为基础的烧结碳化物可用作工具和冲模的硬复层，金属的粘结剂，通常用钴，可于 1470 K 通过烧结制造，使其强度增加。加入 TiC 和 TaC 可改变其性能。自粘合的碳化物可于 2300 K、不加入金属粘合剂而用粉末热压的方法制得。

（3）铁型的碳化物

这些碳化物是从金属半径低于 130 pm 的一些金属制得。铁(126 pm)，铬(127 pm)和锰(127 pm)形成碳化物 M_3C，其性质介于盐型的和间充型的碳化物之间。在结构上可认为它们含有碳链的畸变的金属晶格。容易为水或稀酸水解，生成各种碳氢化合物。

（4）共价型的碳化物

碳与电负性较高的元素如氢、硫、氯所形成的二元化合物是气体或挥发性液体，例如 CH_4、CS_2、CCl_4；它们在形式上归类到氢化物、硫化物、卤化物等，而不属于碳化物。硅和硼的碳化物则完全不同，它们是对热稳定、质硬、化学上不活泼的固体。碳化硅 SiC，存在有如金刚石、闪锌矿和纤维锌矿那样结构上相互有关的三种形式。它可用碳在电炉中还原 SiO_2 制得。碳化硼 B_4C 也可由碳还原氧化硼制得，它有复杂的结构，其中 12 个硼原子的二十面体与 C_3 链相交错。

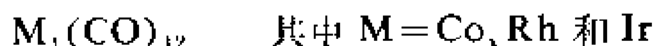
碳化硅广泛用作为磨料(金刚砂)，作为耐火材料的应用已发现有所增长。它在高温时比其它陶瓷有较好的导热性，特别当与氮化硅粘结一起时非常耐磨和耐蚀。热压的、自粘合的 SiC 可用作高温气冷原子反应堆的核燃料原件的容器，也可用作反应堆的结构部件。碳化硼甚至比碳化硅还硬，由于它具有作为辐射防护屏的价值，现在于工业上的应用迅速增加，同时也愈来愈多地用作磨料。

17.12. 金属羰基络合物

周期表中后面几族的许多过渡金属能形成挥发性的、抗磁性的羰基络合物，其中金属原子的电荷数是零。除了列于表 17.4 中单核和双核羰基络合物外，尚有多核羰基络合物：



$M_3(CO)_{12}$ 　其中 M＝Fe、Ru 和 Os



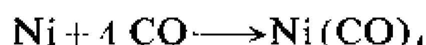
$M_4(CO)_{12}$ 　其中 M＝Co、Rh 和 Ir



$M_6(CO)_{16}$ 　其中 M＝Co 和 Rh

17.12.1. 羰基络合物的制备

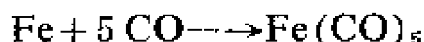
四羰基镍早在 1890 年已首先报导，可由新还原的金属和一氧化碳在常温、压力下制得：



$$Ni + 4\,CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

在 Ni 粒上通以 CO，生成的 $Ni(CO)_4$ 冻结出来后，在尾气中再添加一氧化碳循环作用，这种方法得率较高。

细铁粉与 CO 反应较不容易，一氧化碳必须在 470 K 和 10 MPa 下通过金属才行：



$$Fe + 5\,CO \longrightarrow Fe(CO)_5$$

$Co_2(CO)_8$ 可由 H_2/CO 混合物在 420 K 和 25～30 MPa 下作用于碳酸钴制得。

很多羰基络合物可由悬浮于有机溶剂中的金属卤化物在 570

K 和 20～30 MPa，在还原剂的存在下以 CO 处理制得。已用的还原剂有醚中的三乙基铝、吡啶中的锌或镁粉和二甘醇二乙醚

表 17.4　单核和双核羰基络合物

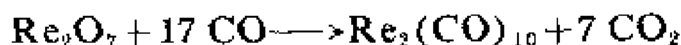
类			
V	*$V(CO)_6$ 深绿色晶体 *d* 200K		
VI	$Cr(CO)_6$ 无色晶体～400K 分解	$Mo(CO)_6$	$W(CO)_6$
VII	$Mn_2(CO)_{10}$ 金色晶体 *m.p.* 427K	$Tc_2(CO)_{10}$ 无色晶体	$Re_2(CO)_{10}$ 无色晶体 *m.p.* 450K
VIIIA	$Fe(CO)_5$ 黄色液体 *b.p.* 376K $Fe_2(CO)_9$ 青铜色片 *d.* 373K	$Ru(CO)_5$ 无色液体 *f.p.* 251K	$Os(CO)_5$ 无色液体 *f.p.* 258K
VIIIB	$Co_2(CO)_8$ 橙色晶体 *m.p.* 324K		
VIIIC	$Ni(CO)_4$ 无色液体 *b.p.* 316K		

* 这化合物与其它不同，它具有顺磁性。

(diglyme)中的钠。这样，VCl_3、CO 和在二甘醇二乙醚中的钠就能反应形成 $Na(diglyme)_2V(CO)_6$，后者以磷酸处理就生成 $V(CO)_6$。

六羰基铬 $Cr(CO)_6$，可由 $CrCl_3$、CO、Al_2Cl_6 和在苯中的 Al 粉制得。

用 CO 在加压下还原金属氧化物是另一种制备途径，例如：



$$Re_2O_7 + 17\ CO \longrightarrow Re_2(CO)_{10} + 7\ CO_2$$

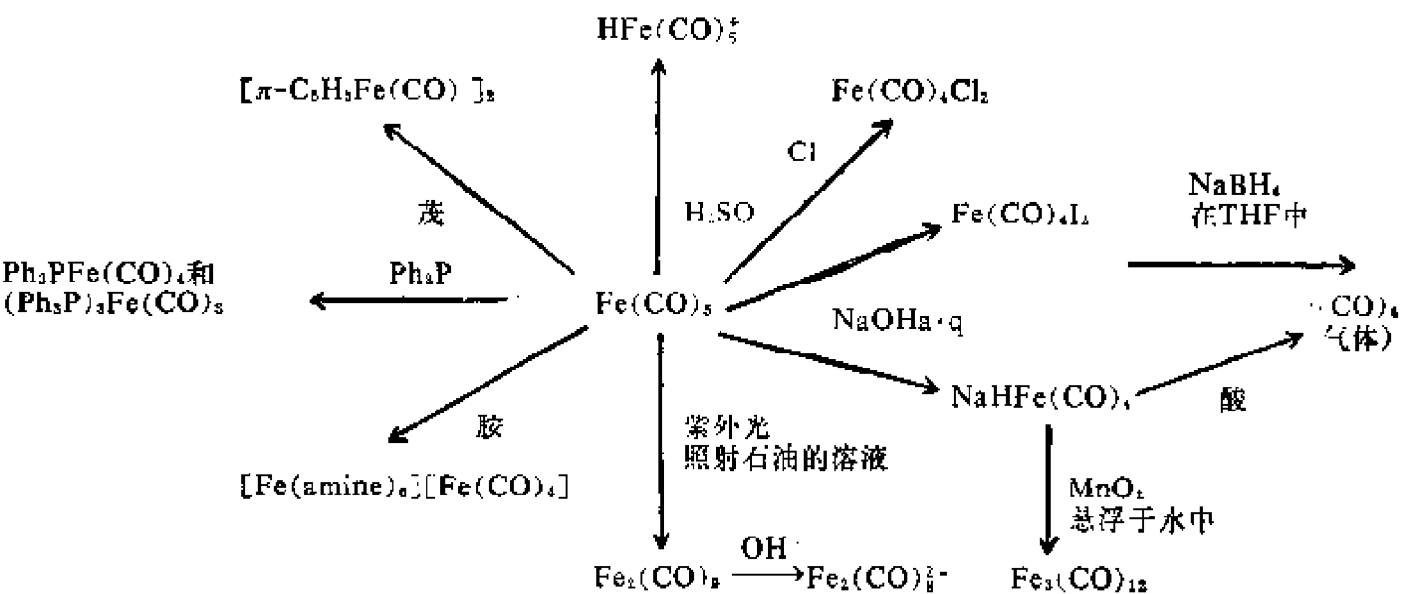


图 17.6. $Fe(CO)_5$ 的反应

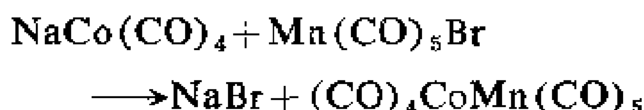


$$3\ OsO_4 + 24\ CO \longrightarrow Os_3(CO)_{12} + 12\ CO_2$$

五羰基铁 $Fe(CO)_5$ 在通过复分解反应将金属盐转变为羰基络合物时是有用的。用这种方法可将 WCl_6 转变为 $W(CO)_6$，将 $MoCl_5$ 转变为 $Mo(CO)_6$。

双核和三核羰基络合物通常是由单核络合物进行热和光化学处理制得。例如 $Fe(CO)_5$ 在汽油溶液中可用紫外光转变为 $Fe_2(CO)_9$，$Co_2(CO)_8$，在温热到 320 K 时可转变为 $Co_4(CO)_{12}$。

混合的金属羰基络合物如 $(CO)_4CoMn(CO)_5$ 已可从处理一种金属的羰基卤化物和另一种金属羰基酸钠制得，例如：



$$NaCo(CO)_4 + Mn(CO)_5Br \longrightarrow NaBr + (CO)_4CoMn(CO)_5$$

17.12.2. 简单羰基络合物的性质

除 $V(CO)_6$ 是黑色固体和 $Fe(CO)_5$ 是黄色液体外，简单的 $M(CO)_n$ 类型的羰基络合物都是无色液体或低熔点固体。每个分子中各含一个以上金属原子的羰基络合物通常是有色固体，但 $Re_2(CO)_{10}$ 形成无色的单斜晶体。这些络合物的物理性质列于表 17.4 中，$Fe(CO)_5$ 的代表性反应如图 17.6 中所示。

羰基络合物是易燃的；$V(CO)_6$ 和钴的羰基络合物对空气敏感。某些羰基络合物例如 $Fe(CO)_5$ 和 $Ni(CO)_4$ 还是非常毒的，必须小心处理。

17.12.3. 单核羰基络合物的结构

在简单的 $M(CO)_n$ 型羰基络合物中，M—C—O 键在同一直线或几乎同一直线上。但碳—氧距离略大于在一氧化碳中所测得的 113 pm，并且碳—金属间距离略小于单键的距离。一氧化碳中碳原子上孤对电子的给予电子能力较弱，CO 仅与少数路易斯 (Lewis) 酸形成非常弱的络合物；其中之一是甲硼烷的羰基络合物 H_3BCO。相反，过渡金属离子从 CO 的碳原子上所接受的电子

产生一配位场。它降低了 d 轨道的能量。正是这些 d 轨道的对称性使它们能与 CO 分子空的反键 π 轨道形成成键分子轨道。"反馈"效应结果在 M—C 键中产生某些双键特性，与 6.6.1 中所述的等电子 CN^- 离子的情况相似。这说明了 M—C 键的强度大，也说明了羰基络合物中 C—O 键要比一氧化碳中为弱。

除了钒 (Z=23) 以外，形成简单单核羰基络合物的金属具有偶数的原子序数，并且由 CO 配位体所给予的电子对加上金属的价电子总数常是 18。例如，Fe($3d^64s^2$) 有 8 个价电子，而在 $Fe(CO)_5$ 中 5 个 CO 基又给予 10 个电子。同样 Ni($3d^84s^2$) 有 10 个价电子，加上在 $Ni(CO)_4$ 中 4 个 CO 基的 8 个电子共达 18。18 电子规则经改进后也应用于后面一节中以解释多核羰基络合物。因此羰基络合物必须认为是自旋成对的络合物，除了六羰基钒外，它们都显抗磁性。

虽然其它的奇数原子序数的金属并不形成单核羰基络合物，但它们能形成含有 NO 基的化合物——亚硝酰羰基络合物。譬如，钴形成 $Co(CO)_3NO$。如果承认 NO 基对价键轨道贡献 3 个电子，也就可以认为 $Co(CO)_3NO$ 遵守 18 电子规则。同样，羰基络合物的氢化物 $HCo(CO)_4$ 也遵守这一规则，其中氢原子将一电子给予成键轨道。

单核羰基络合物分子具有高度对称性。$V(CO)_6$，$Cr(CO)_6$，$Mo(CO)_6$ 和 $W(CO)_6$ 属于 O_h 群，$Fe(CO)_5$、$Ru(CO)_5$ 和 $Os(CO)_5$ 属于 D_{3h} 群，而 $Ni(CO)_4$ 属于 T_d 群。

17.12.4. 多核羰基络合物

17.12.4.1. 桥联 CO 基

除了线形的 M—C—O 基团外，某些过渡金属的双核和多核羰基络合物还包含键合两个金属原子的桥联 CO 基。这样一个桥联基贡献一个电子给每个金属原子的轨道并与每个金属原子形成

一个 σ 键。但是除了 σ 键以外，还发生某些 π 键合，这可从 C—O 具有低的伸缩频率得到证明。通常这些频率约为 1850 cm^{-1}，仅略大于 $COCl_2$ 中 $\rangle$C=O 基的 1828 cm^{-1} 值，但比一氧化碳本身的 2146 cm^{-1} 值要低得多。例如 $Fe_2(CO)_9$ 在 1830 cm^{-1} 处由于桥联基而有一个强的吸收带，而在约 2000 cm^{-1} 处由于端羰基有另一个强的吸收带。还存在一个 Fe—Fe 距离为 249 pm 的弱金属—金属键。

也已知道与 3 个金属原子相连的 CO 基的例子，如 $Rh_6(CO)_{16}$ 分子是由 Rh 原子的八面体所组成，其中每个 Rh 原子与两个端羰基相连。另外四个 CO 基交替的处于八面体四个面中心的上方①，故可认为每个 CO 基桥联了三个 Rh 原子。

17.12.4.2. 金属-金属键

金属-金属键存在于羰基络合物中，或和桥联 CO 基一同出现，例如在九羰基二铁 $Fe_2(CO)_9$ 中；或者作为两个金属原子间单有的键出现，例如在具有 D_4d 对称性的 $Mn_2(CO)_{10}$ 中(图 17.7)。上述 Mn—Mn 距离是 293 pm，大于 $Fe_2(CO)_9$ 中 Fe—Fe 的距离，后者金属原子间同时也有羰基桥键（图 17.8）。在十二羰基三锇中，Os 原子排布在等边三角形的角上，每一个与四个端羰基相连接(图 17.9)。

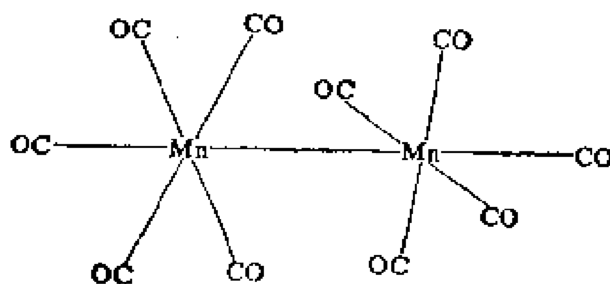


图 17.7. $Mn_2(CO)_{10}$ 分子的结构

① 参阅 Structural Inorganic Chemistry. A. F. Wells. 4th. ed. P. 768 图 22.9(i). 译者注

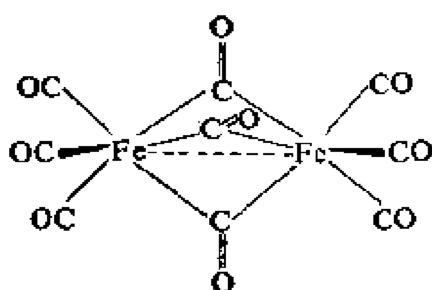


图 17.8. 九羰基二铁 $Fe_2(CO)_9$ 的结构

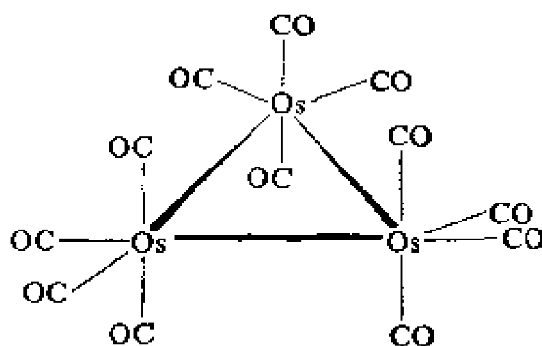


图 17.9. $Os_3(CO)_{12}$ 分子的结构

有两个主要因素有利于过渡金属原子间形成键。第一，金属应处于低的氧化态，因而作用于最外层电子的有效核电荷低，轨道可伸展并且相邻原子实间的相互作用微弱。第二在价电子层中应只有少数电子，因为电子数愈多则它们需要占有的反键轨道也愈多。然而，象 CO 这样的配位体能从反键轨道抽回电子，这就使得甚至 Fe 和 CO 这样的原子间都可能形成金属—金属键。多核金属羰基络合物在含金属-金属键的化合物中是为数最多的一类。

17.12.4.3. 18 电子规则应用于多核羰基络合物

如果认为每个 CO 桥联和每个金属—金属键表示将一个电子给所连接的原子，则 18 电子规则能扩大应用到多核羰基络合物。因而 $Fe_2(CO)_9$ 中任一个 Fe 原子有：

8 个电子在价电子层($3d^6 4s^2$)中

6 个电子在端羰基中

3 个电子在桥联 CO 基中

1 个电子在金属—金属键中

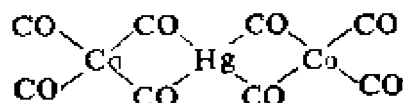
共 18 个电子

颇为有趣的是 $Co_2(CO)_8$ 在固体中具有桥联的结构；它在溶液中又具有非桥联的形式；然而两者都遵守 18 电子规则。

17.13. 金属羰基络合物的衍生物

17.13.1. 羰基金属酸根阴离子的盐

五羰基铁溶于碱液中，生成四羰基铁酸氢钠 $NaHFe(CO)_4$ 的黄色溶液。其它铁羰基酸根阴离子的盐可由碱的水溶液或醇溶液，由胺或由路易斯(Lewis)碱如亚砜处理金属羰基络合物制得。这些盐的阴离子通常为空气所氧化。其钠和钾盐是水溶性的。将 Hg^{2+} 或 Cd^{2+} 离子加入到羰基钴酸盐的水溶液中即沉淀出单分子 $Hg[Co(CO)_4]_2$ 和 $Cd[Co(CO)_4]_2$。这些化合物溶于有机溶剂，具共价特性，其结构如下：



值得注意的是由羰基酸根离子和羰基络离子形成的等电子、同结构的系列，每增加一个正电荷时其C—O伸缩频率上升约 100 cm^{-1}：

类型	$Fe(CO)_4^{2-}$	$Co(CO)_4^-$	$Ni(CO)_4$
C—O 频率/cm^{-1}	1786	1886	2057

这就表明在这些离子中当类型变得更负时从金属到碳原子的反馈效应增强了。

多核的羰基酸盐也已从碱作用于多核羰基络合物制得。这些化合物的结构并不一定与其母体羰基络合物的结构有关。例如 $Fe_2(CO)_8^{2-}$ 是从具有桥联 CO 基的九羰基络合物而来，但前者仅有端羰基和一个金属—金属键。六个 CO 基在分子轴的侧面，相互交替排列在两个平面上(图17.10)，这些平面垂直于 Fe—Fe 键。

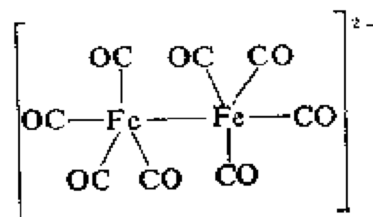


图 17.10. $Fe_2(CO)_8^{2-}$离子的结构

17.13.2. 羰基氢化物

在无空气情况下，将溶于水的或醇的 $NaCo(CO)_4$ 或 $NaHFe(CO)_4$ 酸化时，可分别产生对热不稳定的黄色液体 $HCo(CO)_4$ 或者 $H_2Fe(CO)_4$。无色液体 $HMn(CO)_5$ 可在 20 MPa 下由 $Mn_2(CO)_{10}$ 和氢制得。电子衍射指出，在这些化合物中 $Fe(CO)_4$ 和 $Co(CO)_4$ 骨架从四面体略有畸变，但已用核磁共振谱确定，氢原子并不与氧原子结合，而是在离开铁原子核仅约 110～120 pm 处。键合的性质还没有肯定。$HRe(CO)_5$ 在红外 $1832cm^{-1}$ 处有吸收，这图形与已知金属氢化物中找到的伸缩频率相一致。

$HCo(CO)_4$可能在含氧化合物合成反应中是主要的催化剂。

17.13.3. 羰基卤化物

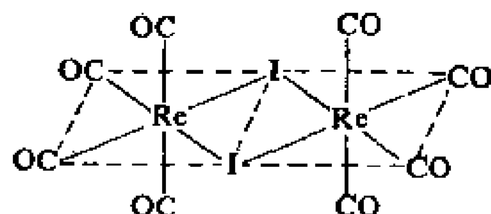
五羰基合铁与卤素形成不稳定的加成化合物：



$$Fe(CO)_5+X_2 \longrightarrow Fe(CO)_5X_2$$

它们失去一氧化碳生成较稳定的化学式为 $Fe(CO)_4X_2$ 的物质。$Fe(CO)_4I_2$ 甚至在真空中能不分解而升华。这碘化物被氢还原生成 $Fe(CO)_2I_2$；它也能在沸腾苯中由 $Fe(CO)_5$ 和 I_2 的反应制得。$Ni(CO)_4$ 和 $Co(CO)_8$ 二者均能为卤素分解，但并不形成羰基卤化物。现在有 Ru、Rh、Re、Os 和 Ir 的羰基卤化物，也有并不形成简单羰基络合物的元素的羰基卤化物；例如$[Pd(CO)Cl_2]_n$，$[Pt(CO)X_2]_n$ 和 $Cu(CO)X$（X＝Cl, Br 或 I)。

所有结构已知的多核羰基卤化物并不是通过羰基而是通过卤素原子桥键起来：



17.13.4. 亚硝酰羰基络合物

当CO在273 K通入悬浮有$CO(CN)_2$的氢氧化钾水溶液时，生成$KCo(CO)_4$溶液。将NO通入此溶液即生成$Co(CO)_3NO$，它是挥发性液体，物理性质与$Ni(CO)_4$非常相似。干燥的一氧化氮与$Fe_3(CO)_{12}$反应生成$Fe(CO)_2(NO_2)_2$和$Fe(CO)_5$的混合物。

化合物$Mn(CO)(NO)_3$、$Fe(CO)_2(NO)_2$、$Co(CO)_3NO$和$Ni(CO)_4$是等电子的，因为NO分子比CO多含一个电子。如果将这额外的电子想像为处于能量接近金属d轨道的分子轨道上，则其结构近似于形式上的氧化态$Mn^{-III}(CO)(NO^+)_3$、$Fe^{-II}(CO)_2(NO^+)_2Co^{-1}(CO)_3(NO^+)$。然而这些表示法完全是人为的。无疑地对这些化合物中NO^+的π^*轨道有强的反馈效应，它们的N—O伸缩频率在1600～1900 cm^{-1}，而亚硝盐中的NO^+则在2250cm^{-1}左右，这就证明了上述的反馈效应。这四种等电子化合物从形式上看都可认为是遵守18电子规则的。

17.13.5. 其它衍生物

电子给予体分子能取代羰基络合物中的CO基。以这一方法可得到很多种中性化合物和离子：例如$Fe_2(CO)_4(en)_3$、$Fe(CO)_3(PPh_3)_2$、$Mo(CO)_3(AsCl_3)_3$、$[HFe(CO)_3(PPh_3)_2]^+$、$[Co(CO)_3PPh_3]^-$。具有π键合配位体（如茂）的络合物也是常见的。

17.14. 金属羰基络合物及其衍生物的红外光谱

很多羰基络合物及其衍生物的晶体结构已被测定，而红外光谱是获得这些结构知识的常规方法。在1900～2050 cm^{-1}范围间出现谱带表明有端羰基伸缩频率，并且这些谱带的数目和强度能提供金属周围基团的立体化学排布的信息。显然在这种情况下分

子总的对称性将决定各羰基的振动如何相互作用。

确定分子 $LM(CO)_5$（图 17.11）总的对称性，并对分子进行其点群的动作，注意每个动作有多少个羰基不移位，就可通过计算预见这种分子将具有多少个羰基伸缩振动：

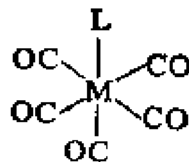


图 17.11. L＝配位体，M＝过渡金属

C_{4v}	E	C_4	C_2	σ_v	σ_d
Γ_{CO} 不变化的	5	1	1	3	1

上述结果是点群 C_{4v}(1. 6) 某些不可约表示的组合，将此结论以有关数值代入下式即能求解。

$$n_\Gamma = \frac{1}{g}\Sigma_{gR}\gamma_\Gamma^R\gamma_{DP}^R$$

$$n_{A_1} = \frac{1}{8}(1\cdot1\cdot5+2\cdot1\cdot1+1\cdot1\cdot1+2\cdot1\cdot3+2\cdot1\cdot1)=2$$

$$n_{B_1} = \frac{1}{8}(1\cdot1\cdot5+2\cdot-1\cdot1-1\cdot1\cdot1+2\cdot1\cdot3+2\cdot-1\cdot1)$$

$$=1$$

$$n_E = \frac{1}{8}(1\cdot2\cdot5+2\cdot0\cdot1+1\cdot-2\cdot1+2\cdot0\cdot3+2\cdot0\cdot1)$$

$$=1$$

因而 C_{4v} 对称性中 $LM(CO)_5$ 的羰基伸缩振动按 $2A_1+B_1+E$ 变换。为查明每个振动代表怎样伸缩方式的组合，需要对分子中的羰基予以标记（图 17.12）。对羰基 A 进行点群 C_{4v} 所有的动作：

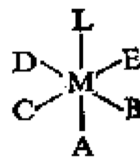


图 17.12.

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_A	A	A	A	A	A
		A		A	A

分别用每一不可约表示 A_1、B_1 和 E 的特征标乘这结果，然后归一化后得：

$$\Gamma_{A_1}=A+A+A+A+A+A+A+A=\frac{1}{\sqrt{8}}A$$

$$\Gamma_{B_1}=A-A-A+A+A+A-A-A=0$$

$$\Gamma_E=2A+0-2A+0+0=0$$

因此位置 A 上的羰基仅能包含在 A_1 方式中。重复上述过程，对羰基 B 进行 C_{4v} 所有的动作：

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_B	B	C	D	B	C
		E		D	E

如前一样乘此结果：

$$\Gamma_{A_1}=B+C+E+D+B+D+C+E$$

$$=\frac{1}{\sqrt{4}}(B+C+D+E)$$

$$\Gamma_B=B-C-E+D+B+D-C-E$$

$$=\frac{1}{\sqrt{4}}(B-C+D-E)$$

$$\Gamma_E=2B+0-2D+0+0=\frac{1}{\sqrt{2}}(B-D)$$

现在对羰基C进行这一过程：

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Γ_C	C	B	E	C	B
		D		E	D

$$\Gamma_{A_1}=C+B+D+E+C+E+B+D$$

$$=\frac{1}{\sqrt{4}}(B+C+D+E)$$

$$\Gamma_B = C - B - D + E + C + E - B - D$$
$$= \frac{1}{\sqrt{4}}(C - B - D + E)$$
$$\Gamma_E = 2C + 0 - 2E + 0 + 0 = \frac{1}{\sqrt{2}}(C - E)$$

能进一步对羰基D和E重复这一过程，并得出相似的结果。于是可取 ━━ 代表正号，▬▬ 代表负号（上面任一式中）以表示相位拉伸的向里或向外，例如 A、B 和 E 的方式能以图 17.13 予以说明。

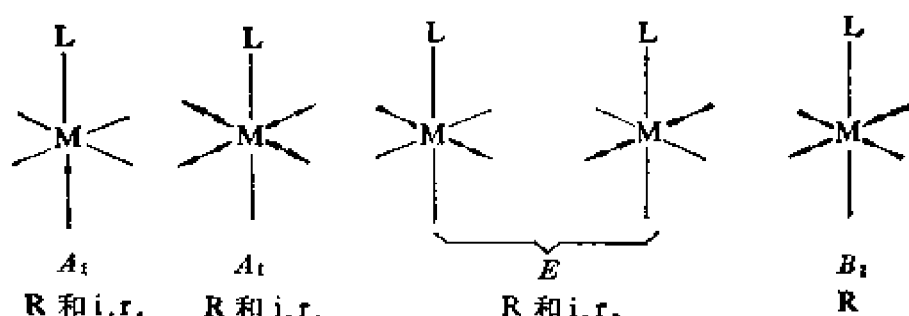


图 17.13. $M(CO)_5L$ 分子的振动方式，R＝拉曼（Raman）活性方式
i. r. ＝红外活性方式

检查这些振动可发现在 B_1 中偶极没有变化，因此不呈红外活性。在特征标表中以记号 α 表示拉曼活性，而以 T 即平移方式表示红外活性。因此在通常的红外光谱图中高频率部分可出现一个弱到中等强度的 A_1 方式；E 方式由于偶极变化大，故非常强；另一个 A_1 方式是由反位于 L 的羰基伸缩产生，也是弱到中等强度。拉曼光谱与所预见的四个方式（$2A_1 + B_1 + E$）呈活性以及 B_1 方式表现为强谱相一致。

进 修 读 物

A. K. Holliday, G. Hughes, S. M. Walker, M. L. H. Green and P. Powell, The chemistry of carbon: Organometallic chemistry, Pergamon, Oxford, 1975.

E. G. Rochow, The chemistry of silicon, Pergamon, Oxford, 1975.

H. Bürger, Anomalies in the structural chemistry of silicon, Angew. Chem. Internat. Ed., 12 (1973) 474.

H. Nowotny, Crystal chemistry of complex carbides and related compounds, Angew. Chem. Internat. Ed., 12 (1973) 906.

P. L. Timms, Silicon subhalides, Accounts Chem. Res., 6 (1973) 118.

S. R. Miller and L. E. Orgel, The origins of life on the earth, Chapman and Hall, London, 1974.

D. R. Williams, Life's essential elements, Ed. Chem., 10 (1973) 56.

第十八章　有机金属化合物

18.1. 有机金属化合物的定义

有机金属化合物这个名词通常是指金属原子与烃基或烃分子中的碳原子直接键合的一些化合物。然而本章中金属这个名词还扩大到包括电负性比碳小的那些元素，如硼、砷及硅。因此三甲基硼，$(CH_3)_3B$ 归类为有机金属化合物。然而，原硼酸三甲酯 $B(OCH_3)_3$ 由于并不含有硼—碳键，所以不属于有机金属化合物。因此虽然一个化合物含有许多烃基，若分子中全部碳原子是通过如氧、氮、硫原子与金属连接时，就不属于有机金属化合物。但是，当分子中只要有一个碳原子直接与金属原子连接(例如 $CH_3 \cdot B(OCH_3)_2$)，这个化合物也称为有机金属化合物。

还有如碳化物、氰化物的络合物和羰基化合物，它们尽管含有金属—碳键，但一般认为不是有机金属化合物，许多过渡金属的有机金属化合物却很容易从羰基化合物制得。

有时为了方便起见，把有机金属化合物分为简单的和混合的两种。在简单有机金属化合物中，金属上仅连接有烃基或氢原子，例如 $(C_2H_5)_4Pb$ 或 $(CH_3)_3SnH$。简单有机金属化合物，可以再分为对称性的，如 $(C_2H_5)_2Hg$，和非对称性的，如 $C_2H_5HgC_4H_9$。在混合有机金属化合物中，金属上直接连接着烃基及氢原子以外的基团，例如 C_6H_5MgBr、$(C_4H_9)_2SnCl_2$ 或 $C_6H_5SbO(OH)_2$。

18.2. 金属-碳键的类型

在论述有机金属化合物的结构和反应性能时，最好联系到其

金属-碳键的特性。可以把这些化合物分为五种类型(i)离子型化合物(ii)多中心键合型化合物(iii)挥发性的σ键合型化合物(iv)内鎓盐[①]化合物(v)π键合型化合物,但是这样的分类是不严格的。

18.2.1. 离子型有机金属化合物

大多数Na、K、Rb和Cs的有机金属化合物属于这一类。它们通常是无色盐状的固体，不溶于非极性溶剂。一般说来离子性最强的有机金属化合物含有大的阳离子(如Cs^+)和小的碳阴离子(如CH_3^-)。然而，下述化合物具有特别好的热稳定性。化合物中的碳阴离子或者含有一个炔属三键，如$R—C\equiv C^-$，其中sp杂化的碳原子具有强的电负性，或者含有一个共轭体系，例如$CH_2=CH—CH_2^-$其中有非定域的π键，能使阴离子稳定。这些含有大的,共振稳定的碳阴离子的化合物常呈深色,这是因为当离子中的一个电子从π轨道激发到π^*轨道时,吸收的能量在可见光区,例如：在乙醚中用钠处理PH_3CCl而制成的化合物$Na^+CPh_3^-$是红色的,它在这种溶剂中的溶液是导电的。

18.2.2. 含有多中心键的有机金属化合物

这类化合物可以不太严格地称为缺电子化合物,例如:Me_4Li_4(图13.2)、$(Me_2Be_2)_n$、Me_6Al_2和碳硼烷(11.5.4.1)等。从键的特性来看，这些化合物可认为是介于含有碱金属的离子化合物和含有像Si、Sn和Pb这类元素的σ键化合物之间的中间物。锂、铍、镁、硼和铝最易形成多中心键的有机金属化合物。除锂以外，这些都是能形成缺电子氢化物(11.5.1)的元素。

18.2.3. 含有金属-碳σ键的化合物

较典型的化合物是IIB族Zn—Hg，IIIB族Ga—Tl，IVB族

---

① 这类化合物有两种结构式，如$Ph_3\dot{P}-\bar{C}R_2$(内鎓盐式)或$Ph_3P=CR_2$(烯式)译者注

Si—Pb、VB 族 P—Bi 和 VIB 族中的 Se 和 Te 等元素的烷基化合物和芳基化合物。同一族中，M—C 键的平均键能依次减小(表 18.1)，热稳定性依次降低。因而 $\Delta H_f(Me_4Si) = -238 kJ\cdot mol^{-1}$，$\Delta H_f(Me_4Sn) = -19 kJ\cdot mol^{-1}$ 和 $\Delta H_f(Me_4Pb) = +135 kJ\cdot mol^{-1}$。

表 18.1 一些甲基衍生物的 D(Me—M)值

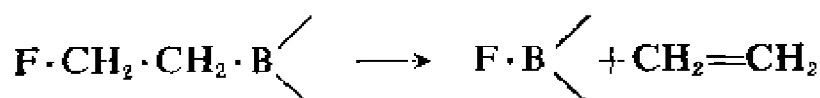
	$D/kJ\cdot mol^{-1}$		$D/kJ\cdot mol^{-1}$
Me_4C	348	Me_3N	313
Me_4Si	293	Me_3P	276
Me_4Ge	246	Me_3As	230
Me_4Sn	217	Me_3Sb	217
Me_4Pb	155	Me_3Si	142

碳和过渡金属之间的 σ 键合比碳和主族元素之间的 σ 键合较少见。形成这种键合的金属很可能是处于低氧化态，而且一般靠近过渡系列的末尾。下述类型化合物



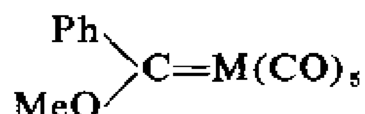
的实验表明，它们动力学的稳定性按 M = Ni<Pd<Pt 的次序增加。概括地讲，主族元素的 σ 键有机金属化合物中，由相应各族位上方的元素以及高氧化态的元素形成的化合物最为稳定。与此相反，过渡金属的 σ 键有机金属化合物中，由各族中较重的和处于低氧化态的元素形成的最稳定。

在过渡金属化合物中用卤素，特别是氟取代烃中的氢会增加热稳定性和动力学稳定性。然而在主族化合物中若有氟原子存在，将有助于消除反应的进行：



18.2.4. 内鎓盐式化合物

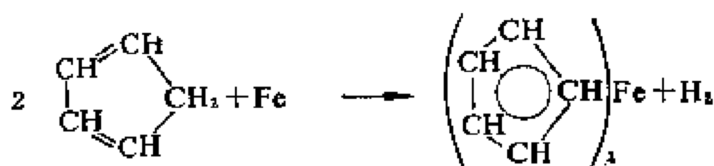
这类含有金属-碳双键的化合物，主族元素和过渡金属都能形成。前者的例子是维蒂希(Wittig)试剂 $Ph_3P{=}CH_2$，后者的典型化合物是



其中 M=Cr、Mo、W、Mn 或 Fe。在这些化合物中 C—O 键是相当短的，这说明由于双键电子密度的减退而使化合物更加稳定。

18.2.5. π 键化合物

这类化合物含有链烯、链炔或有电子在 π 轨道的其它含碳化合物或基团。这些 π 轨道与金属原子的空轨道进行重叠，形成了金属原子与几个碳原子联接而不是与一个碳原子联接的排列。最好的例子之一是二茂铁［(环戊二烯基)铁］$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe$。它于 1951 年合成标志着过渡金属有机化学大量发现的开始，这一化合物可以用环戊二烯镁的溴化物和 $FeCl_3$ 在乙醚中反应，或将环戊二烯蒸气通过细碎的铁而制得：



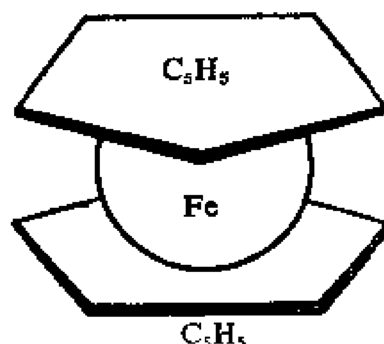


图 18.1. 二茂铁分子的"夹层"结构

这种化合物具有夹层结构，其中铁原子位于两个 C_5H_5 环之间。

环茂二烯基环的离域 π 电子同金属的未充满 d 轨道重叠——这是过渡金属 π 键有机金属化合物的一个典型例子。在这种情形下，每个 C_5H_5 环提供五个电子进行键合。其他 π 键分子和基团的例子以及它们所提供的 π 电子数可参看表 18.20。典型的链烯络合物中的 π 键合将在 18.4.1 节中说明。这些配位体中有的能和

金属原子形成σ键或π键。一个特别有趣的化合物是二羰基π茂基茂铁：

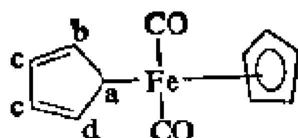
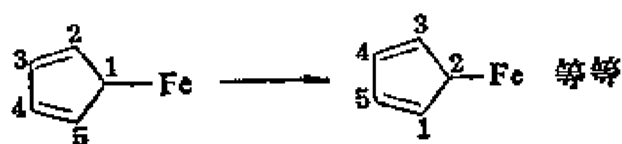


表 18.2 某些π键配位的例子

配 位 体	π电子数
链烯、链炔、 PhCNS, CF_3CN	2
π烯丙基	3
环丁二烯、丁二烯	4
π茂基	5
芳烃、吡咯	6
环庚三烯基	7
环辛四烯基	8

它的质子磁共振谱在 300K 时仅有相等强度的两条谱线，但在 200K 时谱线更为复杂；由π键合的 C_5H_5 的质子所引起在高τ值处的吸收仍然不变。但在 a、b、c 三个不同位置上的质子在 n. m. r. 谱中引起三个不同的峰。有关谱线随温度变化的研究指出，σ键合的 C_5H_5 能通过反复的 1、2 移位改变它与 Fe 的连接点：



正是这个位置交换或“环旋离” (ring whizzing) 使σ键合的环上质子在 300K 时看来是磁全同的。

这化合物是瞬变分子 (fluxional molecule) 的一个例子。这些分子有三个特性 (i) 它们具有两个或更多的化学上磁全同的核构型。(ii) 在正常能达到的实验条件下，其中的一个结构可转为

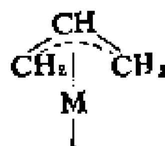
另一个。(iii)互变现象进行很快，以致使用如核磁共振吸收这样的实验测定可以检出结果。

主族元素和过渡金属的许多烯丙基络合物具有瞬时结构，它们或具有定域的σ键：



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}M{-}$$

或具有离域的键：



这些分子的瞬变特性是这样的，即四个末端氢原子中的任一个都很快地在它们的两个环境间流动。

在其他类型的瞬变分子中，还有一些是有一个或几个多烯烃以π键或者同时以σ键和π键与几个金属原子结合。

18.3. 非过渡元素的有机金属化合物

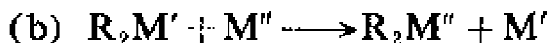
非过渡元素的σ键化合物和一般过渡元素的π键有机金属衍生物之间的差别相当大。因此，我们将分别考虑这两种类型。

18.3.1. 制备方法

(I) 有三种广泛采用的制备方法可用方程式表示如下（金属为+2价）：



(a) $2RX+2M \longrightarrow R_2M+MX_2$

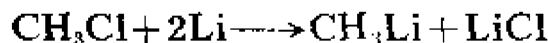


(b) $R_2M'+M'' \longrightarrow R_2M''+M'$

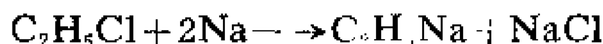


(c) $R_2M'+M''X_2 \longrightarrow R_2M''+M'X_2$

(i) 反应(a)常在惰性溶剂，如石油醚中进行，其例子为：



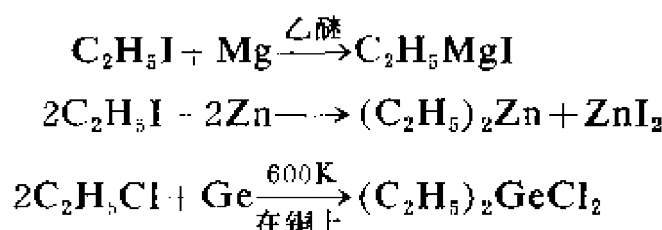
$$CH_3Cl+2Li \longrightarrow CH_3Li+LiCl$$



$$C_2H_5Cl+2Na \longrightarrow C_2H_5Na+NaCl$$

稍微变化上述反应可得到格林尼亚试剂、有机锌或有机锗卤这样

的化合物:

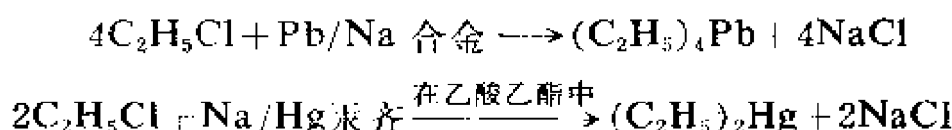


$$C_2H_5I + Mg \xrightarrow{乙醚} C_2H_5MgI$$

$$2C_2H_5I + 2Zn \longrightarrow (C_2H_5)_2Zn + ZnI_2$$

$$2C_2H_5Cl + Ge \xrightarrow[在铜上]{600K} (C_2H_5)_2GeCl_2$$

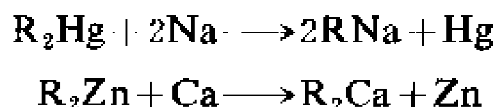
有时当金属呈合金或汞齐形态时则更易反应



$$4C_2H_5Cl + Pb/Na\ 合金 \longrightarrow (C_2H_5)_4Pb + 4NaCl$$

$$2C_2H_5Cl + Na/Hg 汞齐 \xrightarrow{在乙酸乙酯中} (C_2H_5)_2Hg + 2NaCl$$

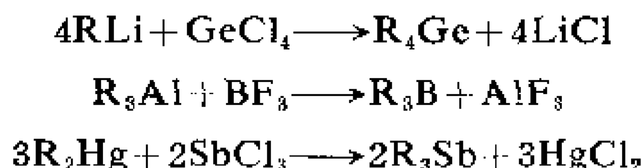
(ii) 金属互换反应(b)的例子如:



$$R_2Hg + 2Na \longrightarrow 2RNa + Hg$$

$$R_2Zn + Ca \longrightarrow R_2Ca + Zn$$

(iii) 烷基-卤素互换反应(c)的例子如:

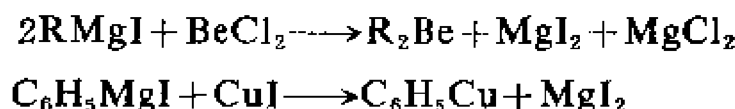


$$4RLi + GeCl_4 \longrightarrow R_4Ge + 4LiCl$$

$$R_3Al + BF_3 \longrightarrow R_3B + AlF_3$$

$$3R_2Hg + 2SbCl_3 \longrightarrow 2R_3Sb + 3HgCl_2$$

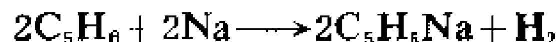
格林尼亚试剂构成的一类重要试剂适用于类似的互换过程:



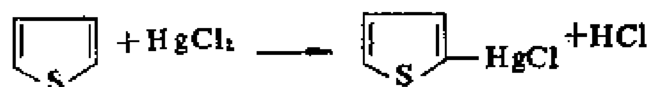
$$2RMgI + BeCl_2 \longrightarrow R_2Be + MgI_2 + MgCl_2$$

$$C_6H_5MgI + CuI \longrightarrow C_6H_5Cu + MgI_2$$

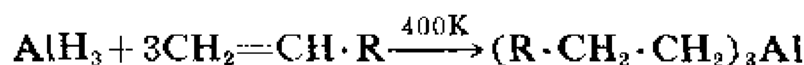
(II) 一类有趣的一般较少采用的制备反应类型，称为金属取代，它包括氢与金属的互换:



$$2C_5H_6 + 2Na \longrightarrow 2C_5H_5Na + H_2$$

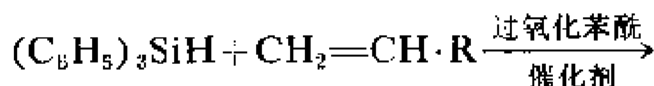


(III) 将α烯烃用作合成试剂已成为制备特别是铝、硼和硅的共价有机金属化合物的一种较新方法的基础。



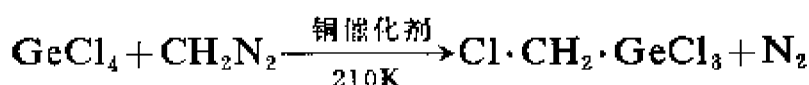
$$AlH_3 + 3CH_2{=}CH \cdot R \xrightarrow{400K} (R \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3Al$$







一种类似的反应即硼氢化作用，是将烯烃加到 $NaBH_4$ 和 $AlCl_3$ 混合物的二甘醇二甲醚溶液中所进行的反应。这种反应可提高三烷基硼烷的得率。用重氮甲烷亚甲基化作用是另外一种将碳原子插入到金属原子旁边的方法。



(Ⅳ) 目前电解制备法的重要性增加了。工业上使用最广泛的有机金属化合物 Et_4Pb 可在铝阴极和铅阳极之间电解 $NaAlFEt_3$ 而制得。

18.3.2. 金属-碳键的相对活泼性

化合物的活泼性是指它与其它物质反应的速度，通常在决定有机金属化合物的活泼性上金属要比有机部分更为重要；金属的电离能愈低其化合物的活泼性也愈大。活泼性不需要联系到热稳定性或在空气中燃烧的倾向。例如，三甲基硼是非常易燃的即极易被氧化，但其活泼性并不太大；烷基金对热极不稳定，但相反地其活泼性不显著。

活泼性顺序:

有机金属化合物的活泼性可由不饱和键如 $\rangle C=C \langle$，$\rangle C=O$ 和 $-C\equiv N$ 的加成速度来测定。对于前面三个A族的金属，同一族中活泼性自上而下依次增加:



但B族活泼性则自上而下依次降低:



同周期中，前三族的活泼性依次降低：



$$RNa > R_2Mg > R_3Al$$

A族中最不活泼的化合物比相应B族中最活泼的化合物还要活泼。



$$R_2Be > R_2Zn$$

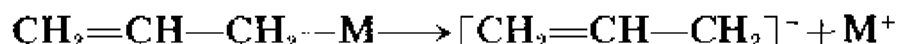
在Ⅴ、Ⅵ和Ⅷ族中，A族活泼性自上而下降低，而B族则增加。在同周期中活泼性则依次增加：



$$R_3As < R_2Se < RBr$$

在Ⅳ族中未发现这种规律性，其活泼性顺序有些不规则。

要概括出有机基团对某一金属活泼性的影响是困难的，但是，在键的裂解过程中特别容易形成能为π电子离域化作用所稳定的基团或阴离子



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}M \longrightarrow [CH_2{=}CH{-}CH_2]^- + M^+$$

对于相同金属的各个化合物，非对称性的RMR'通常比对称性的R_2M活泼性更大。

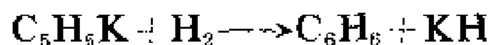
在决定活泼性时，溶剂常常是重要的。因为常常形成各种溶剂化物，因而显示出的是溶剂化物的活泼性。

18.3.3. 非过渡元素有机金属化合物的典型反应

(Ⅰ) 与无机试剂的反应：

(i) 许多离子型和σ键有机金属化合物在氧或空气中能自动氧化。

(ii) 甚至在室温和不存在催化剂的情况下常发生因加氢作用而引起的裂解：



$$C_5H_5K + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + KH$$

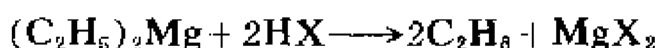
(iii) 许多化合物遇水即迅速猛烈地水解：



$$(C_2H_5)_3Al + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3C_2H_6$$

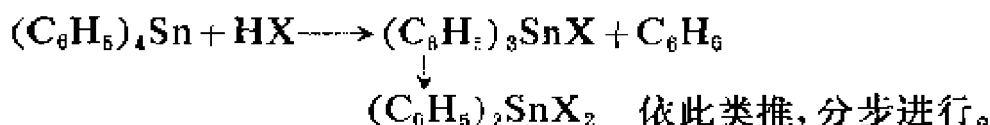
但某些化合物如四烷基硅烷，水解非常慢。

(iv) 与酸类如在苯中的卤化氢反应得到烃和金属盐:



$$(C_2H_5)_2Mg + 2HX \longrightarrow 2C_2H_6 + MgX_2$$

但有时反应进行得慢:



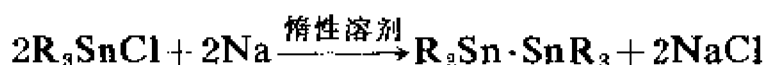
$$(C_6H_5)_4Sn + HX \longrightarrow (C_6H_5)_3SnX + C_6H_6$$
$$\downarrow$$
$$(C_6H_5)_2SnX_2$$ 依此类推,分步进行。

(v) 卤素如碘常能使 M—C 键裂解:



$$RM + I_2 \longrightarrow RI + MI$$

(vi) 活泼金属常可从化合物中取出卤素:



$$2R_3SnCl + 2Na \xrightarrow{\text{惰性溶剂}} R_3Sn \cdot SnR_3 + 2NaCl$$

或可取代较不活泼的金属:



$$R_2Hg + 3Na \longrightarrow 2RNa + NaHg(\text{汞齐})$$

(vii) 金属卤化物以如下所示的各种途径进行反应:



$$4RMgX + SnCl_4 \longrightarrow R_4Sn + 2MgCl_2 + 2MgX_2$$



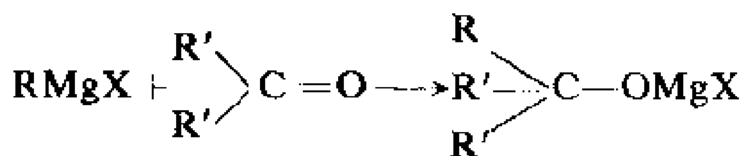
$$3R_4Sn + SnCl_4 \longrightarrow 4R_3SnCl$$

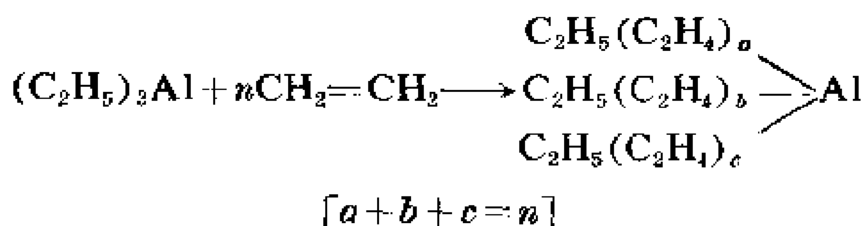


$$2RLi + AuBr_3 \longrightarrow R_2AuBr + 2LiBr$$

(II) 与有机试剂的反应:

(i) 大多数σ键有机金属化合物,能同不饱和有机化合物形成加成化合物。



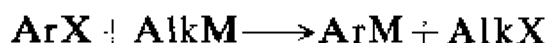


$$[a + b + c = n]$$

最后一个反应可用来生产分子量达三百万的聚乙烯。过渡金属卤

化物如 $TiCl_4$ 对这一反应有催化作用。

(ii) 金属的烷基化合物常与芳基卤化物反应:



在芳基卤化物中的卤素比在烷基卤化物中更显阳离子性。

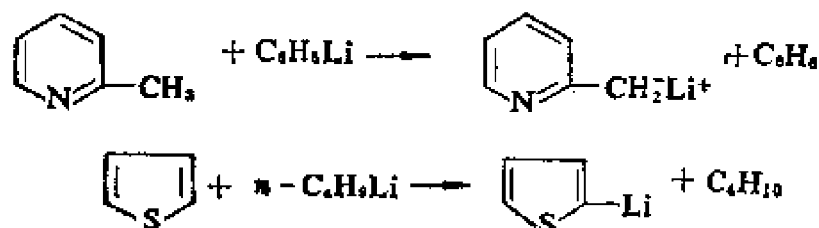
(iii) 许多有机金属化合物相当于路易斯酸，它和胺能形成加合物。路易斯酸的强度，基于金属—氮键的强度，在同周期中自左至右依次增加。



但在同一族中，自上而下，先升高再降低。



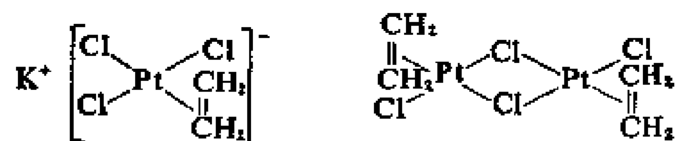
(iv) 有机化合物如含有直接与碳原子相连接的不稳定H原子，则可与某些有机金属化合物进行金属取代:



18.4. 过渡元素的有机金属化合物

18.4.1. 烯烃络合物中 π 键的本性

1827 年蔡斯(Zeise)用乙烯和氯铂酸钾制成两种化合物，已证明其结构如下:



围绕铂原子的键的排列是平面的，近似正方形，但从金属原子到垂直的 C—C 键的键合是十分重要的。乙烯的最高能量的电子处

于 π 键中；能量仅稍高的分子轨道是未充满的 π^* 反键轨道（图 18.2a)乙烯与金属的键合可看作其 π 轨道与金属原子上杂化原子轨道的结合，从金属原子对称性合适的 d 轨道产生的反馈作用能使体系稳定(图 18.2b)。

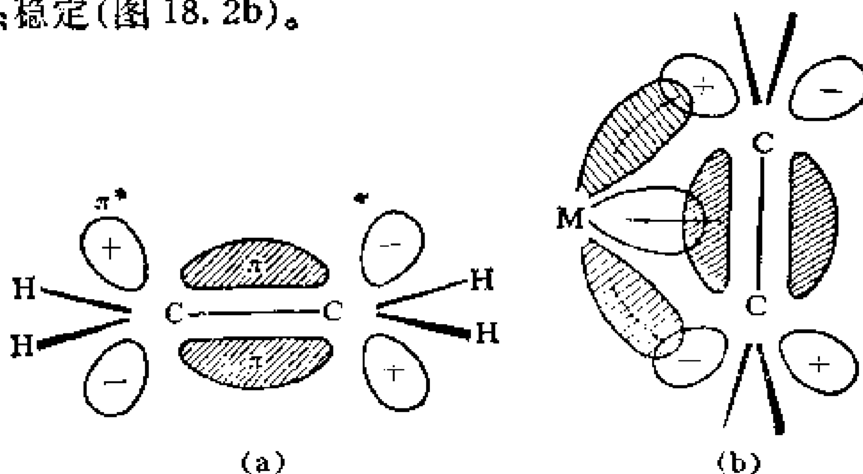
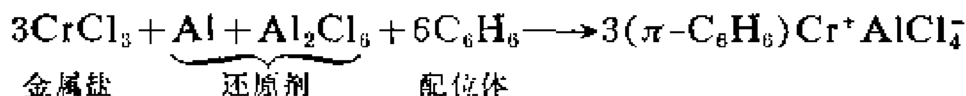


图18.2. (a)具有充满 π 轨道和未充满 π^* 轨道的乙烯分子。
(b)乙烯与过渡金属离子的键合：乙烯的充满的 π 轨道和金属 d 轨道重叠以及金属对乙烯未填充的 π^* 轨道进行反馈作用。

18.4.2. 制备 π 键有机金属化合物的方法

这种制备常在无空气以及惰性溶剂如烃类和乙醚中进行。原料是金属卤化物、羰基化合物或可溶于有机溶剂的如含乙酰丙酮化物那样的络合物等。

(i) 通用方法是在配位体存在下，用还原剂处理金属盐(通常为卤化物)。因为最后产物含有低氧化态的金属，故还原剂是必需的，一个例子是：

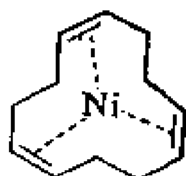


$$3CrCl_3+\underbrace{Al+Al_2Cl_6}+6C_6H_6\longrightarrow 3(\pi\text{-}C_6H_6)Cr^+AlCl_4^-$$

金属盐　　还原剂　　配位体

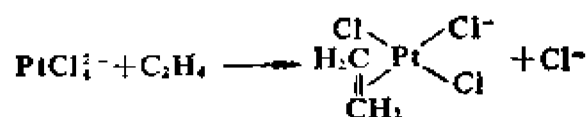
在这制备过程中，使氯铝酸盐转化为高氯酸盐，然后，用连二硫酸盐还原 $(\pi\text{-}C_6H_6)_2Cr^+$ 即可获得二苯铬 $(\pi\text{-}C_6H_6)_2Cr$。

主族金属的 σ 键烷基化合物常用作还原剂。例如，在丁二烯存在的情况下，用三烷基铝还原 $NiCl_2$，就得到化合物环十二碳三

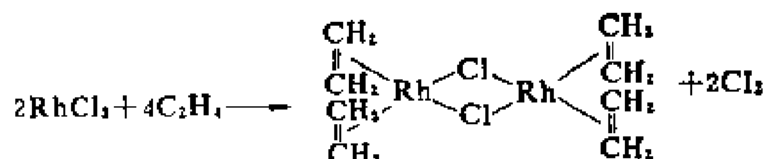
烯-1,5,9-络镍 

这个反应也是齐聚作用的一个例子，三个丁烯分子聚合形成有机金属化合物的有机部分：

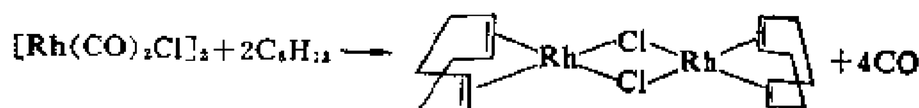
(ii) 配位体的取代反应是有效的方法。蔡斯盐即是用乙烯取代 $PtCl_4^{2-}$ 中一个氯配位体而形成的：



类似地



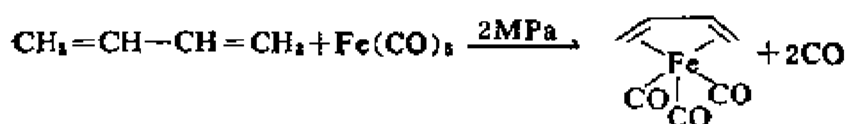
对配位体的取代反应，金属羰基化合物是特别好的原料，例如，在室温下环辛二烯和$[Rb(CO)_2Cl]_2$的反应：



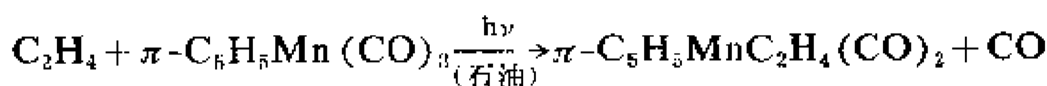
有时需要较高温度：



假如配位体极易挥发，则化合物可能需要在压力下进行制备：

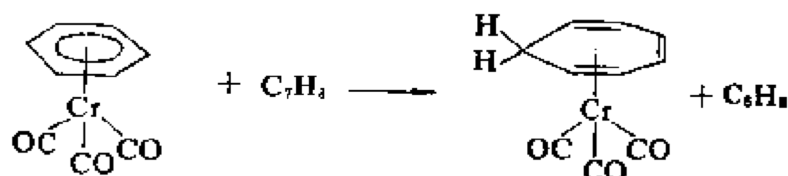


或者用紫外线照射反应物即可制得：

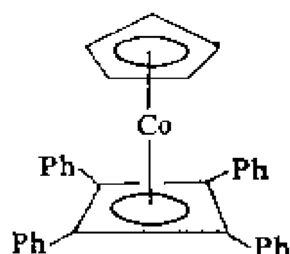


$$C_2H_4 + \pi\text{-}C_5H_5Mn(CO)_3 \xrightarrow[\text{(石油)}]{h\nu} \pi\text{-}C_5H_5MnC_2H_4(CO)_2 + CO$$

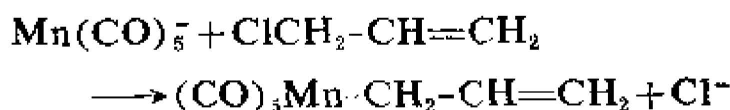
一种烃类常可能被另一种烃类所取代，如 $C_6H_6Cr(CO)_3$ 和环庚三烯反应：



也可应用在 π 络合物之间的配位体移转反应。如$[\pi\text{-}C_4Ph_4PdBr_2]_2$和$(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co$ 反应得到化合物如下：

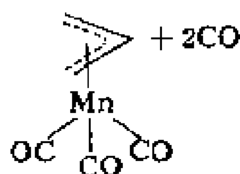


(iii) 羰基阴离子(17. 13. 1)也是常用的原料，因为它们能和卤代烃类反应：

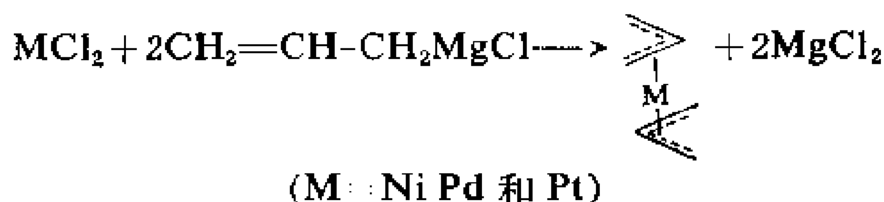


$$Mn(CO)_5^- + ClCH_2\text{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow (CO)_5Mn\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2 + Cl^-$$

先形成 σ 络合物，用紫外线照射再转化成 π 烯丙基化合物：

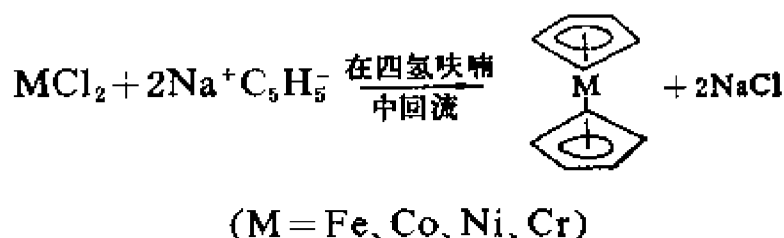


(iv) 格林尼亚试剂常能用来制备 π 键有机金属化合物。譬如 π 烯丙基化合物常用氯化烯丙基镁与金属卤化物在乙醚中作用而制得：



(M：Ni Pd 和 Pt)

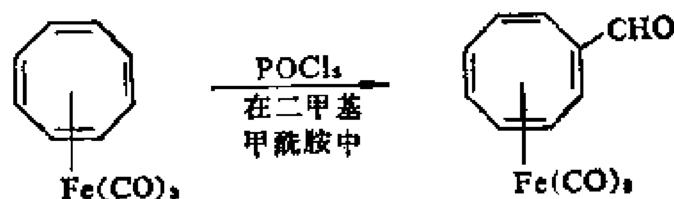
(v) 茂基化合物常可在溶剂如四氢呋喃中以离子型的茂基钠处理金属卤化物而制得:



$(M = Fe、Co、Ni、Cr)$

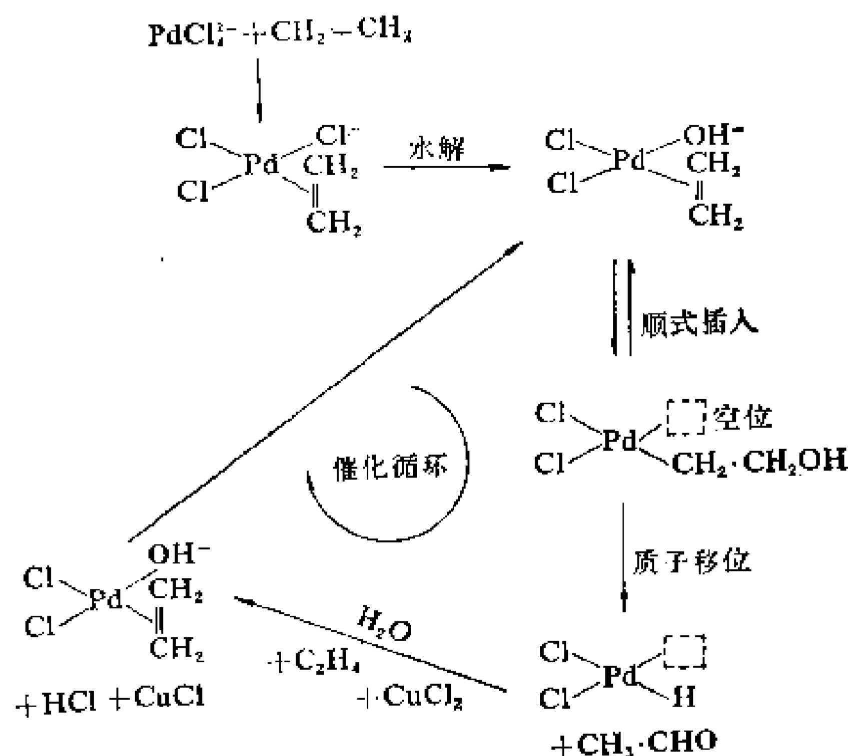
18.4.3. π 键有机金属化合物的反应

配位分子的活泼性可因其配位于某种金属而改变。例如可以使多烯环更易于受亲核试剂进攻。譬如化合物三羰基 π-环辛四烯铁在二甲基甲酰胺中可被 $POCl_3$ 转化为一种醛。



这里，环状醛 C_8H_7CHO 本身可用 Ce^{4+} 氧化上述反应产物而得到，现在已知的这类反应例子很多，这些反应只有当有机配位体配位于金属时，才成为可能。

当两个有机配位体，由于配位于同一金属原子而接近时，它们之间的反应就会受到影响。而且，在金属周围相互成顺式的两个配位体，能发生插入反应，这些反应是工业上许多重要均相催化反应的特征。在韦克 (Wacker)方法中，在含有 $CuCl_2$ 的 $PdCl_2$ 水溶液中用空气氧化乙烯制得乙醛。其可能的反应历程大致如下:



CuCl 又被空气氧化成为 $CuCl_2$:



$$4CuCl + 4HCl + O_2 \longrightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O$$

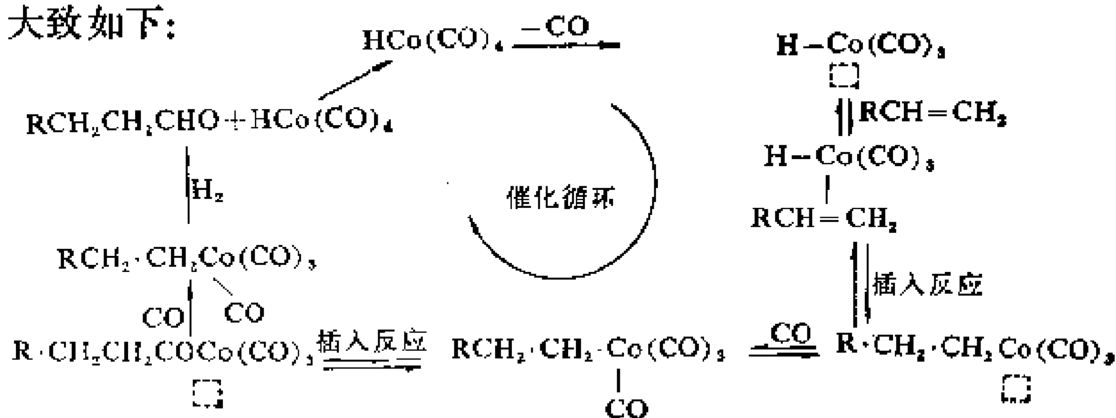
所以总的反应是:



$$2C_2H_4 + O_2 \longrightarrow 2CH_3-CHO$$

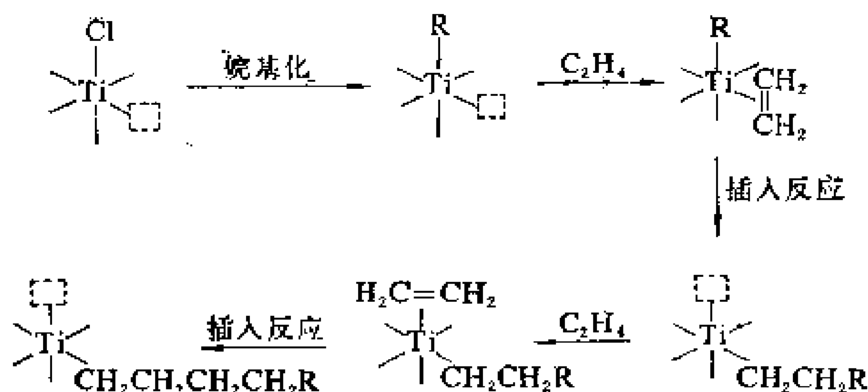
但碳-氧键的形成可能发生在顺式插入过程中。

烯烃的醛化即氧化合成法几乎也按插入反应进行。在有钴存在和加压下,用一氧化碳和氢处理烯烃时,后者转化成醛类并进一步转化为醇类,活性催化剂可能是 $HCo(CO)_4$,其可能的反应历程大致如下:



这个反应是合成长链醇类的路线，用于洗涤剂的合成中。

以 $TiCl_4$ 和 Et_3Al 为催化剂，从乙烯制聚乙烯的齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta) 聚合作用也可能含有顺式插入反应：



等等。

进修读物

G. E. Coates, M. L. H. Green and K. Wade, Organometallic compounds, 3rd edition, Vol. 1, The main group elements, 1967; Vol. 2, Transition elements, 1968, Methuen, London.

F. G. A. Stone and R. West (Eds.), Advances in organometallic chemistry, 1964 — date.

E. I. Becker and M. Tsutsui, Organometallic reactions, Vol. 1 and 2, Wiley, New York, 1970.

B. L. Shaw and N. I. Tucker, Organo-transition metal compounds and related aspects of homogeneous catalysis, Pergamon, Oxford, 1975.

D. S. Matteson, Organometallic reaction mechanisms of the non-transition elements, Academic Press, New York, 1974.

R. F. Heck, Organotransition metal chemistry, a mechanistic approach, Academic Press, New York, 1974.

第十九章 锗、锡和铅(IVB族)

19.1. 引 言

IVB 族元素的原子和碳、硅相似，具有 ns^2np^2 的电子构型和 ^3p 基态，并通过 sp^3 杂化形成四面体键。但从上至下 IVB 族元素形成具有“惰性电子对”(inert pair)离子的趋势增强，在它们最稳定的盐中，铅保持 ns^2 的原子实而以 Pb^{2+} 离子的形式出现。因为这些元素的电负性相当低，它们在许多化合物中形成离子性十分强的化学键。通常认为这些金属能形成具有电荷数为+4 或+2(对 Pb)的离子，并在此基础上确定其离子半径(与原子的或金属的半径不同)。

Pb^{2+} 离子存在于具有典型岩盐结构的 PbS 中以及固体 PbF_2 (*m.p.* 1091 K)中。但在正二价锡化合物中不宜用 Sn^{2+} 描述，因为它们主要显共价性。本族元素的电离能和电负性列于表 19.1。

表 19.1 元素原子的性质

	Ge	Sn	Pb
原子序数	32	50	82
电子构型	[Ar]$3d^{10}4s^24p^2$	[Kr]$4d^{10}5s^25p^2$	[Xe]$5d^{10}6s^26p^2$
$I(1)$/kJ·mol^{-1}	760	707	715
$I(2)$/kJ·mol^{-1}	1540	1415	1450
$I(3)$/kJ·mol^{-1}	3310	2950	3090
$I(4)$/kJ·mol^{-1}	4420	3830	4080
金属半径/pm	137	162	175
共价半径/pm	122	141	154
$r_{M^{2+}}$/pm	73	93	120
$r_{M^{4+}}$/pm	53	71	84
电负性	2.02	1.72	1.55

Sn 和 Pb 的第一电离能相近，而 Cd 和 Hg 的则相差较远，虽然它们的原子半径接近(～148pm) 但都具有 ns^2 闭壳层结构。Sn 和 Pb 的电极电位相近，表明 M^{2+} 离子具有相似的水合自由能(粗略地讲水合热)。然而，它们的 M^{4+}/M^{2+} 的电极电位却十分不同，在酸性溶液中，铅(IV)化合物比锡(IV)化合物为更强的氧化剂，而锡(II)是实验室常用的还原剂。图 19.1 中用图解表明在 pH=0 的溶液中以单质为基准的常见氧化态的自由能。

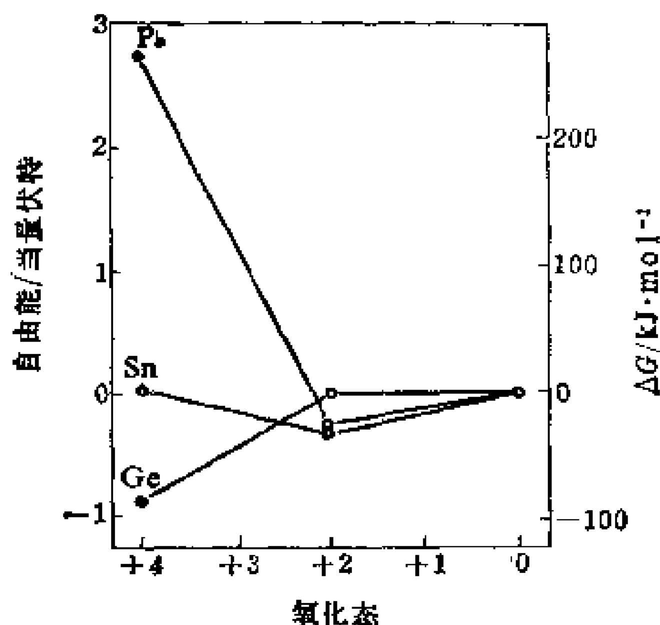


图 19.1. IVB 族金属的自由能图解

锗(II)不稳定，有歧化作用的倾向：

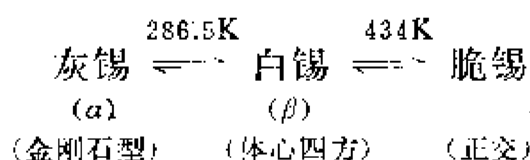


$$2Ge^{2+} + 2H_2O \longrightarrow Ge + GeO_2 + 4H^+$$

在这方面，Sn^{II} 和 Pb^{II} 则十分稳定。

19.2. 元素的性质

IVB 族元素从颇具非金属性的锗到显著金属性的铅显示出明显的变化。锗具有金钢石型晶格，其 *m.p.* 介于碳、硅的很高值和锡、铅的低值之间。固态锡有三种类型：



然而，铅只具有金属特征的 c. c. p. 结构。锡和铅与镓和铟相似，有宽的液化温度范围，各为 2035K 和 1430K。

锗具有值得注意的电学性质。在室温，最纯的锗具有约 $50\Omega\cdot cm^{-1}$ 的电阻率。但当温度上升时，被激发的电子数增加，并从满带越过窄的禁带宽度进入空的导带，于是电阻率下降。锗是一个"本征半导体"，掺入杂质也可使电子获得进入导带的通路。在纯锗中，有百万分之一的 III 族或 V 族金属存在，能使电阻率降低为原来的 1/50 或更小些。例如，具有五个价电子的锑，当掺入 4-配位晶格中时，能把多余的电子提供给锗的导带成为负载流子，而具有 N 型半导性。当 III 族杂质如 Al 掺入 4-配位晶格中即产生"空穴"，由于局部电子缺少而引起导带中的电子迁出。这些空穴的作用如同正载流子具有 P 型半导性。这种 N 型和 P 型锗相结合的材料能用于电子器件如整流器和晶体管等。

表 19.2 单质的物理性质

	Ge	Sn	Pb
$\rho/g\cdot cm^{-1}$	5.36	5.77(α) 7.29(β)	11.34
m.p./K	1210	505	600
b.p./K	3100	2540	2030

19.3. 金属的制备

锗主要是从烟道尘和煤灰中回收取得。工业上唯一的矿石是锗石(Cu、Ge、Fe、Zn、Ga)(S、As)，其中含锗约为 6%。当这些物质和 HCl 一起强热时，蒸馏出氯化锗 $GeCl_4$。它经过水解而成为

GeO_2，干燥后在助熔剂存在的条件下，用氢气、碳或C和KCN的混合物进行还原，得到的锗是银白色，硬而脆，没有同素异形体。

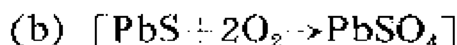
高纯锗由区域精炼法制取，通过移动射频加热器使棒状锗缓慢产生横向区域熔融。杂质被浓集到棒的一端很短的区域中，抛弃这小部分就制得纯锗。这方法之所以成功是由于在锗的凝固点时杂质在固态锗和液态锗中的溶解度不同。

锡(占地壳的 $4\times10^{-3}\%$) 值得注意的是它有三种同素异形体和十种质量数从112到124范围内的稳定的同位素，它唯一的重要矿石是锡石 SnO_2。当焙烧这种矿石时，杂质硫和砷分别被氧化成 SO_2 和 As_2O_3，后者升华进入冷却室，这是砷的一个来源。余下的 SnO_2 在鼓风炉或反射炉中用碳还原而取得金属锡。锡主要用来制造白铁，但铜锡合金(青铜)、铅锡合金(焊锡)、锡和铅锑的合金(铅字合金)都是重要的。金属锡通常是四方形晶体，银白微带蓝色，软而具有延展性。灰锡或α锡在286.5K以下是稳定的，具有金钢石型结构且带有脆性。白锡转变为灰锡就伴随有密度的降低。除非有一些灰锡存在起催化作用，否则在220K以上时，这种转变是缓慢的。γ锡是一种更脆的金属变体，它在434K以上是稳定的。

铅(占地壳的 $2\times10^{-4}\%$)主要以方铅矿 PbS 和白铅矿 $PbCO_3$ 的形式存在，金属铅是在膛式炉中熔炼的，控制炉中条件使其中约2/3的硫化物按(a)式反应，接着按(c)反应，而(b)和(d)反应较少。



(a) $2PbS+3O_2\rightarrow2PbO+2SO_2$



(b) $[PbS+2O_2\rightarrow PbSO_4]$



(c) $PbS+2PbO\rightarrow3Pb+SO_2$



(d) $[PbS+2PbSO_4\rightarrow Pb+2PbO+3SO_2]$

按(a)式反应后，也可接着在鼓风炉中进行熔炼：



$$PbO + CO \rightarrow CO_2 + Pb$$

较新的提取方法是将 PbS 溶解在熔化的 $PbCl_2$ 中进行电解，Pb 和 S 分别在阴极和阳极上析出。

铅没有同素异形体，纯铅非常软，若有 Sb、Cu 和其它元素存在能增加铅的硬度。铅能抗大气腐蚀和酸的浸蚀，所以可用于化工设备、管道和电缆护套。铅中含有 0.05～0.065% 碲能改善它的性质以满足对晶粒大小、硬度、抗张强度和抗蚀力等方面的要求。铅与少量锑组成的合金大量用作铅蓄电池中的栅极板。

银在铅矿中存在，并在熔炼炉中以金属单质形式分离出来。从粗铅矿中提取并回收银在工业上是有价值的。为此目的，所用的派克斯(Parkes)方法就是根据锌在熔融铅中溶解度低，以及银在锌液层和铅液层间有很高的分配系数。将锌加入熔铅中搅拌，使之熔融，当熔融金属冷却时，Zn-Ag 合金就会凝固并浮在上面，将它撇出进行银的回收。

19.4. 金属的化学反应

锗和锡的主要反应如图 19.2 所示，其中包括四价态元素的反应。

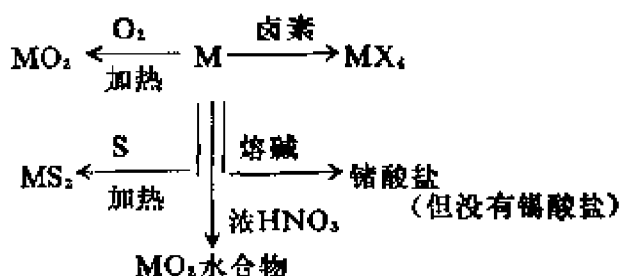


图 19.2. 锗和锡(M)的化学简图

二价锗化合物如 $GeCl_2$，当加热时发生歧化作用并易氧化成四价化合物。

然而，铅的性质与锗和锡不同，因为它的 6s 电子参加 sp^3 杂

化的倾向小，除了和电负性很高的配位体结合之外，其四价化合物对热不稳定。因此铅以 +2 氧化态为其特征（图 19.3）。锗、锡、铅三种元素对酸类是相当不活泼的。

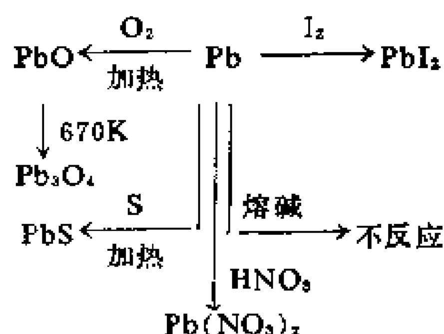


图 19.3. Pb 的化学简图

锗不被 HCl 或 HF 所侵蚀。Ge 和 Sn 都能被浓 HNO_3 氧化成水合二氧化物：



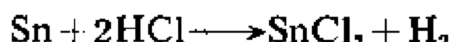
$$3M+4HNO_3 \longrightarrow 3MO_2+4NO+2H_2O$$

相反，铅溶于浓 HNO_3 生成硝酸盐



$$3Pb+8HNO_3 \longrightarrow 3Pb(NO_3)_2+4H_2O+2NO$$

锡对冷的稀酸没有反应，这与锡上氢的超电压高有关。然而，加热时，浓 HCl 和 H_2SO_4 都能与锡反应：



$$Sn+2HCl \longrightarrow SnCl_2+H_2$$



$$Sn+2H_2SO_4 \longrightarrow SnSO_4+SO_2+2H_2O$$

由于难溶的 $PbCl_2$ 和 $PbSO_4$ 在金属表面形成覆盖层，使铅和这些酸的反应受到限制；但在加热时，两种酸就浸透覆盖层使金属溶解。和浓硫酸反应可产生 SO_2 及一些 H_2。

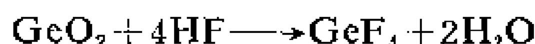
19.5. 卤 化 物

19.5.1. 四卤化物

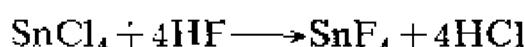
除了 SnF_4 和 PbF_4 以外，四卤化物的物理性质与碳和硅的共价卤化物相似，如：GeF_4 和 SiF_4 相似，都是气体，这三种元素的四

氯化物和锗、锡的溴化物均为液体，GeI_4 和 SnI_4 是低熔点的固体。卤化物中 SnF_4 在 978K 升华，PbF_4 在 870K 熔化，它们比其他四卤化物更具离子性的特征。

Ge 和 Sn 的四卤化物通常是以卤素作用于加热的金属而制得，氟化物则通过下列反应而制得：

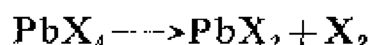


$$GeO_2 + 4HF \longrightarrow GeF_4 + 2H_2O$$



$$SnCl_4 + 4HF \longrightarrow SnF_4 + 4HCl$$

用相应的卤素氧化二卤化物可以得到四卤化物 PbF_4 和 $PbCl_4$，因为 $PbCl_4$ 性质不稳定，所以反应要在中等温度下进行。溴和碘都不是强的电子接受体，不能从 Pb^{2+} 的 $6s^2$ 电子层上夺取电子，因此这些四卤化物不存在。PbF_4 和 $PbCl_4$ 在加热时即分解：



$$PbX_4 \longrightarrow PbX_2 + X_2$$

所以四氟化铅是很好的氟化剂。

已知的四卤化物及其物理性质如表 19.3 所示。

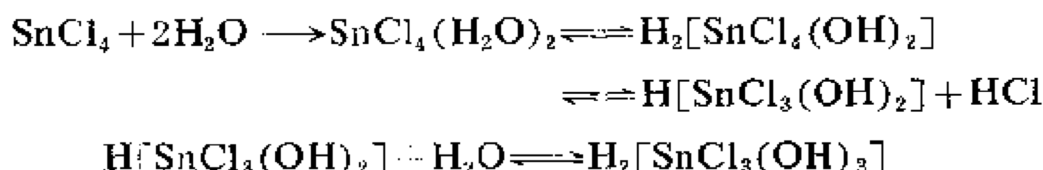
表 19.3　锗、锡、铅的四卤化物

卤化物	Ge	Sn	Pb
四氟化物	无色气体 升华点236K	无色固体 升华点978K	淡黄色结晶 *m.p.* 870K
四氯化物	无色液体 *b.p.* 356K	无色液体 *b.p.* 387K	黄色油状液体 对热不稳定
四溴化物	淡灰结晶 *m.p.* 299K	白色结晶 *m.p.* 304K	
四碘化物	红色结晶 *m.p.* 419K	橙色结晶 *m.p.* 417K	

$SnCl_4$、$SnBr_4$ 和 SnI_4 混合物的拉曼(Raman)光谱指出还存在着与各种卤素可能组合的混合卤化物。

这些四卤化物的水解反应是不可逆的，往往产生络合物。如 $SnCl_4$ 在桉树脑存在下被水解而产生$[SnCl_3(OH)_3]^{2-}$离子的盐，

这说明由于水分子配位于金属原子而引起水解:



$$SnCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SnCl_4(H_2O)_2 \rightleftharpoons H_2[SnCl_4(OH)_2]$$

$$\rightleftharpoons H[SnCl_3(OH)_2] + HCl$$

$$H[SnCl_3(OH)_2] + H_2O \rightleftharpoons H_2[SnCl_3(OH)_3]$$

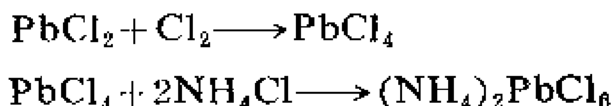
当四氯化锡加少量水时，就得到结晶水合物 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 和 $SnCl_4$相比这种固体具有离子性特征,这可能是由于$[Sn(H_2O)_4]^{4+}$络离子存在的缘故。

SiF_4 经水解得到 H_2SiF_6, GeF_4 的水解有相似的反应:



$$3GeF_4 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2GeF_6 + GeO_2$$

八面体形络离子 MX_6^{2-} 一般很稳定,如 GeF_6^{2-} 与 SiF_6^{2-}相似,是特别稳定的。将 Cl_2 通入 $PbCl_2$ 在盐酸的悬浮液中，在所得溶液中加入 NH_4Cl 时即产生六氯络铅(IV)酸铵沉淀:



$$PbCl_2 + Cl_2 \longrightarrow PbCl_4$$

$$PbCl_4 + 2NH_4Cl \longrightarrow (NH_4)_2PbCl_6$$

19.5.2. 二卤化物

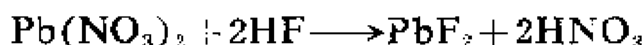
二卤化物具有更强的离子性特征。锗的二卤化物是无色到黄色的固体,它是由四卤化物蒸气通过加热的金属而制得。



$$GeX_4 + Ge \longrightarrow 2GeX_2$$

在较高温度下，反应即逆向进行而产生歧化作用。二碘化锗具有 CdI_2 的层状晶格结构。锗的二卤化物都是强的还原剂。在 313K 当 $GeCl_2$ 和 HCl 气体反应时,即形成三氯锗烷 $GeHCl_3$;它是无色发烟的液体。

锡和铅的二卤化物在蒸气中是单分子，其分子是角形的，在 $PbBr_2$ 中 Br—Pb—Br 键角为 86°。这些无水化合物严格地说不能认为是离子性的，但二氯化六羟四锡(II)$Sn_4(OH)_6Cl_2$ 是唯一从水溶液中结晶出的确定的化合物，它是一种盐 $[Sn_3(OH)_4]^{2+}[Sn(OH)_2Cl_2]^{2-}$。二卤化铅都微溶于冷水并能沉淀析出。



$$Pb(NO_3)_2 + 2HF \longrightarrow PbF_2 + 2HNO_3$$

二氟化物 PbF_2 的结晶具有金红石型结构。黄色的 PbI_2 溶于热水成为含有水合 Pb^{2+} 离子的无色溶液。

络合卤化物，如 $KSnCl_3$、K_2SnCl_4、K_2PbCl_4 和 $(NH_4)_2PbCl_4$ 能从锡(II)和铅(II)的氯化物制得。碱金属氟铅(II)酸盐的化学式决定于 I 族金属的离子半径。氟化钾与 PbF_2 结合生成 K_4PbF_6，但铷和铯的氟化物则生成钙钛矿($CaTiO_3$)型化合物 $MPbF_3$，钾和铷的氟化物与 PbF_2 也形成非化学计量的化合物 $M_nPb_{1-n}F_{2-n}$ 其中 $n=0.2$ 到 0.3，它们呈反式 -αAgI 型结构，其中还有填入晶格中的附加 F^- 离子。

19.6. 氧 化 物

二氧化物，GeO_2 和 SnO_2 是这些金属最终的氧化产物，它们在高温下是稳定的。二氧化铅 PbO_2 对热很不稳定，它是在碱性溶液中使Pb^{2+} 氧化制得的。所有这三种元素的二氧化物都具有金红石型结构，但在 1306K 以上 GeO_2 还具有稳定的方石英型结构。

虽然新沉淀的 GeO_2 过去称为锗酸，但未被 X 射线证实是一确定的水合物。然而 GeO_2 和碱性氧化物反应生成的锗酸盐，通常和硅酸盐是同晶型的。偏锗酸钠 Na_2GeO_3 能溶于水。将 $GeCl_4$ 和溶于乙醇中的 NaOEt 一起回流可制得四乙氧基锗，$Ge(OEt)_4$ 沸点为458K。当在四乙氧基锗的乙醇溶液中加水时，它就转化为水合 GeO_2 的凝胶。在减压下除去乙醇，就剩下吸附特性与硅胶相似的硬物质。

碱金属锡酸盐和铅酸盐形成含有八面体形阴离子的三水合物，例如 $Sn(OH)_6^{2-}$，它们都和铂酸盐同晶型，只有在 F^- 和 Cl^- 离子存在时，这些二氧化物才溶于酸。

用X射线检验PbO_2的热分解产物发现在PbO_2和Pb_3O_4间有两个非化学计量的中间物相。α相接近于Pb_7O_{11}，β相接近于Pb_2O_3。铅丹Pb_3O_4可于空气中加热一氧化铅PbO或二氧化铅PbO_2制得。它含有以共用对边的PbO_6八面体所形成的链，这些链是通过各个八面体上的三个氧原子配位于Pb^{II}原子相连接①。

虽然一氧化物具有两性，但酸性很弱，特别是SnO和PbO。在惰性气体中加热黄色的水合GeO沉淀可得到黑色的GeO，水合GeO可从$GeCl_4$溶液和次磷酸一起温热而制得。在无氧气的条件下，加热草酸亚锡SnC_2O_4可制得一氧化锡(II)。



$$SnC_2O_4 \longrightarrow SnO + CO + CO_2$$

黑色SnO和黄色PbO两者都具有层状晶格，属四方晶系，其中金属原子与四个氧原子键合，这四个氧原子成正方形排列在金属原子一侧。相邻的层以金属-金属键结合在一起②。

19.7. 硫　化　物

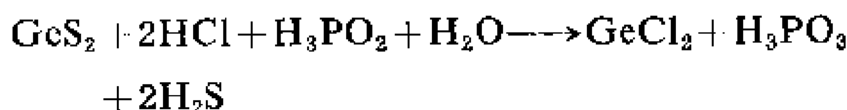
硫化物GeS_2和SnS_2不同于SiS_2，它们不被水所水解。GeS_2可从单质直接化合制得，但是Sn和S的反应，仅在有NH_4Cl存在下，才能生成SnS_2。GeS_2具有石英状结构。SnS_2结构具有碘化镉型层状晶格。在酸化了的锗酸盐或锡酸盐溶液中通入H_2S时，可得到稍不纯的硫化锗和硫化锡的沉淀，这两种沉淀溶于碱金属硫化物的溶液中，生成硫代锗酸盐和硫代锡酸盐，其中$Na_2SnS_3 \cdot 8H_2O$和$Na_4SnS_4 \cdot 18H_2O$已能从溶液中分离出来而硫代锗酸盐仍未分离出来。

---

① 参阅 A. F. Wells: Structure Inorganic Chemistry, Fourth Edition, 462 页。译者注

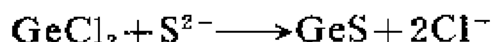
② 参阅A. F. Wells, Structure Inorganic Chemistry, Fourth Edition, 462 页. 译者注

黑色 GeS 是 Ge(II) 化合物中对热最稳定的。最好的制取方法是：用次磷酸还原 GeS_2 在 $6M$ HCl 中的悬浮液。



$$GeS_2 + 2HCl + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow GeCl_2 + H_3PO_3 + 2H_2S$$

然后中和生成的溶液并用 H_2S 处理即可制得 GeS：



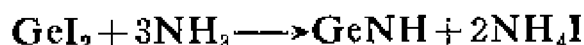
$$GeCl_2 + S^{2-} \longrightarrow GeS + 2Cl^-$$

在 1150K 将锡和硫一起加热可得到灰色固体 SnS，或将 H_2S 通入二价锡的盐溶液中，则得到棕色沉淀 SnS。它不溶于碱金属的硫化物，但溶于多硫化物如黄色硫化铵中，生成硫代锡酸盐溶液，酸化此溶液即产生较高价的硫化物沉淀。

PbS 的结构特别有趣，因为它结晶成典型的离子型 NaCl 晶格，这与 PbO 层状晶格明显不同。它很可能是这种晶型的化合物中离子性最差的。

19.8. 氮的化合物

二碘化锗和液氨反应可得黄色产物，其实验式是 GeNH，在真空中加热到 600K 时即转化为深棕色的氮化物 Ge_4N_3。



$$GeI_2 + 3NH_3 \longrightarrow GeNH + 2NH_4I$$

四碘化锡和氨基化钾反应得到氨基锡酸钾，而不是氨基或亚氨基化合物。



$$SnI_4 + 6KNH_2 \longrightarrow K_2Sn(NH_2)_6 + 4KI$$

金属锡和在液氨中的 KNH_2 反应可以得到 $KSn(NH_2)_3$。在过量 KNH_2 存在下，它易被氧化成上述的氨基锡酸盐。碘化铅和在液氨中的氨基化钾反应可得亚氨基化合物：



$$PbI_2 + 2KNH_2 \longrightarrow PbNH + 2KI + NH_3$$

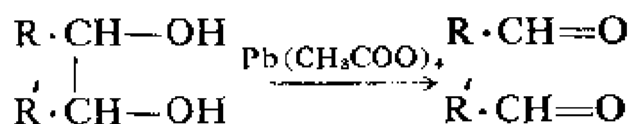
19.9. 含氧酸盐

以 N_2O_5 或 $ClNO_3$ 作用于 $SnCl_4$ 可形成硝酸锡(IV)。白色挥发性的 $Sn(NO_3)_4$ 含有 8 配位的锡，每个硝酸根起二齿配位体的作用。

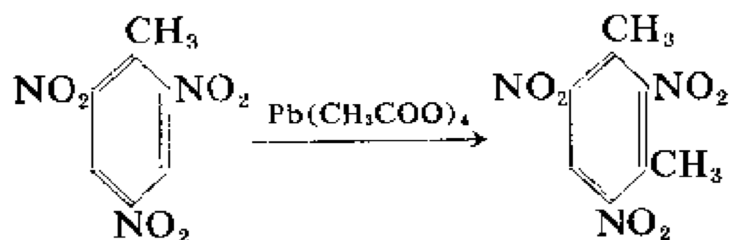
硫酸锡(II)是 Sn(II)极好的来源。最好的方法是用金属锡取代硫酸铜溶液中的铜而制得。它在水中的溶解度随温度升高而降低。在氨的溶液中可得碱式盐如 $Sn_3(OH)_2OSO_4$。把水合氧化锡(IV)放在热的稀硫酸中可得到吸湿性的 $Sn(SO_4)_2\cdot 2H_2O$。因此最好将它贮藏在密封的安瓿中。二价锡和四价锡的羧酸盐可用相应的氧化物或卤化物与所需的羧酸制得。醋酸锡(II)水解较缓慢，需经历几小时以上，但羧酸锡(IV)一般易于水解。

其他重要的 IVB 族含氧酸盐是铅的盐，大多数二价铅盐是微溶的。$PbSO_4$、$PbCrO_4$ 和 PbC_2O_4 的溶解度与相应的钡盐相似，Pb^{2+} 离子(120pm)和 Ba^{2+} 离子(135pm)大小相近。醋酸铅 $Pb(CH_3COO)_2\cdot 3H_2O$ 易溶于水，但电离十分微弱。

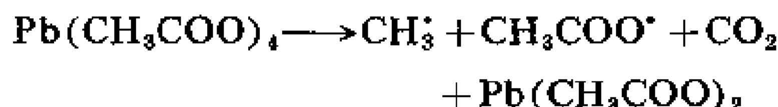
四醋酸铅是仅有的稳定的铅(IV)含氧酸盐，把铅丹 Pb_3O_4 溶于热醋酸(PbO_2 不溶)中，然后将溶液冷却，即析出四醋酸铅的白色针状的结晶。它用作氧化剂：



也用作甲基化试剂：



这可能是一个自由基反应，从四醋酸盐经高温分解得出的 CH_3 自由基参加了反应：



$$Pb(CH_3COO)_4 \longrightarrow CH_3^{\cdot} + CH_3COO^{\cdot} + CO_2 + Pb(CH_3COO)_2$$

19.10. 有机金属化合物

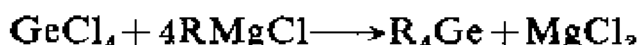
锗和锡的烷基和芳基化合物是很多的。从碳的同种有机衍生物，可以预料锗和锡的这类化合物对热和水解通常是相当稳定的。烷基铅具有较小的热稳定性，已知这方面的化合物不多，但它们包括了所有有机金属化合物中在工业上最重要的产品如：Me_4Pb 和 Et_4Pb。

19.10.1. 有机锗化合物

烷基锗最初是从四卤化锗和烷基锌制得，但格林尼亚法应用得更多。



$$GeBr_4 + 2Et_2Zn \longrightarrow Et_4Ge + 2ZnBr_2$$



$$GeCl_4 + 4RMgCl \longrightarrow R_4Ge + MgCl_2$$

四乙基锗在蒸气和苯溶液中是单分子，它不被热硝酸所氧化。最简单的四芳基锗 $(C_6H_5)_4Ge$，可从 $GeCl_4$、C_6H_5Br 和钠制得。这种固体的 *m·p·* 为 506K，挥发而不分解，在煮沸的碱水中也不被侵蚀。与烷基物相似，芳基物溶于有机溶剂，其活泼性比相应的硅化合物稍强。

有机锗化合物通常含有 Ge—Ge 键，它们是通过与伍兹(Würtz)反应相似的反应制得：



$$2Et_3GeBr + 2Na \longrightarrow 2NaBr + Et_3Ge—GeEt_3$$

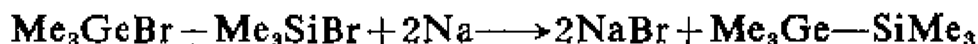
(*b.p.* 488K，在苯中是单分子)



$$2(C_6H_5)_3GeBr + 2Na \longrightarrow 2NaBr + (C_6H_5)_3Ge—Ge(C_6H_5)_3$$

(*m.p.* 613K 在苯中是单分子)

多锗烷衍生物也已知，有趣的是混合硅锗烷基物也已用伍兹法制得：

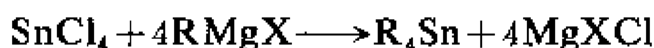


$$Me_3GeBr+Me_3SiBr+2Na \longrightarrow 2NaBr+Me_3Ge—SiMe_3$$

利用有机化学中相似的反应，锗也形成与碳和硅相似的多种有机化合物。

19.10.2. 有机锡化合物

四烷基锡和它们的卤素衍生物可由下述反应制得：



$$SnCl_4+4RMgX \longrightarrow R_4Sn+4MgXCl$$

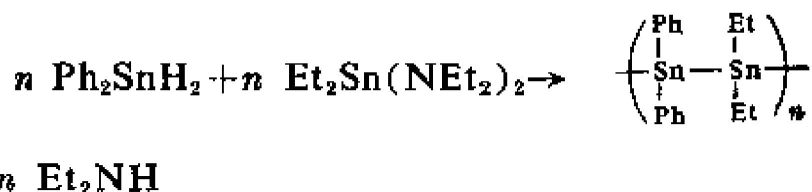


$$nR_4Sn+(4-n)SnX_4 \longrightarrow 4RnSnX_{4-n}$$

四烷基锡是无色液体，不溶于水但溶于有机溶剂。它们既不聚合也不络合。已知有二锡烷和直至约 Sn_6 的聚锡烷衍生物，但它们逐渐更难于鉴定。

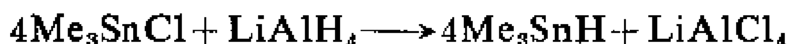


$$2Et_3SnBr+2Na \longrightarrow Et_3SnSnEt_3+2NaBr$$



$$n\ Ph_2SnH_2+n\ Et_2Sn(NEt_2)_2 \rightarrow \left(-\overset{Ph}{\underset{Ph}{Sn}}-\overset{Et}{\underset{Et}{Sn}}- \right)_n +2n\ Et_2NH$$

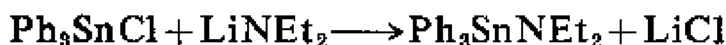
有机锡卤化物在有机锡衍生物化学中是最初的原料，它们能进行许多容易发生的取代反应：



$$4Me_3SnCl+LiAlH_4 \longrightarrow 4Me_3SnH+LiAlCl_4$$



$$2Bu_3SnCl+2NaOH \longrightarrow (Bu_3Sn)_2O+H_2O+2NaCl$$



$$Ph_3SnCl+LiNEt_2 \longrightarrow Ph_3SnNEt_2+LiCl$$



$$Et_3SnCl+NaOEt \longrightarrow Et_3SnOEt+NaCl$$

有机锡化合物的主要用途是将有机锡羧酸盐作为 PVC 的稳定剂以及聚氨酯和聚硅氧烷反应中的催化剂。

19.10.3. 有机铅化合物

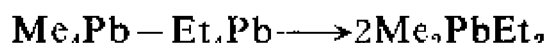
烷基铅的对热稳定性比烷基锗和烷基锡差得多。已经制得少

数含 Pb—Pb 键的有机铅化合物，但它们是不稳定的，虽然铅烷本身不能制得，但不稳定的二烷基铅烷可由相应的卤化物在乙醚中以 KBH_4 还原产生：



$$R_2PbX_2 \xrightarrow{KBH_4} R_2PbH_2$$

四甲基铅和四乙基铅的相互反应如下：



$$Me_4Pb - Et_4Pb \longrightarrow 2Me_2PbEt_2$$

进修读物

E. G. Rochow and E. W. Abel, The chemistry of germanium, tin and lead, Pergamon, Oxford, 1975.

F. Glockling, The chemistry of germanium, Academic Press, New York, 1969.

R. W. Weiss (Ed.), Organometallic compounds, Vol. Ⅱ, Compounds of germanium, tin and lead, Springer, New York, 1967

A. K. Sawyer (Ed.), Organotin compounds, Vol. 1, 1971; Vol. 2, 1971; Vol. 3, 1973; Marcel Dekker, New York.

第二十章　氮和磷(V族)

20.1. 引　言

本族元素具有五个价电子，所形成的化学键几乎全部是共价性的，因此按离子性描述，即使是形式上的，一般也无益。或许除了某些磷的络合物中可以确定实验的 P^{5+} 半径之外，本族元素的离子半径是没有什么意义的。

氮和磷的化学受它们的原子完成八隅体的趋势所支配。如氮仅从电正性很高的元素接受电子，主要形成单键或重键，若进而再得或失一个电子可导致形成离子性物质。但含有奇数电子的稳定化合物(NO、NO_2)也存在，不应忽视这一事实。氮和磷的主要差异在于磷的电子层中有主量子数为 3 的 d 轨道可供应用，它使磷的配价键数扩大到 5 和 6，前者是三角双锥形杂化，后者是八面体形杂化(5.2)。这一点以及氮有形成 P_π—P_π 重键的倾向表明很难有同构物存在。

在基态，氮和磷原子有三个单电子的 p 轨道。这种构型为 ^4F 基态，其电子分布是球形对称的并具有高电离能。由于氮和磷的化合物主要是共价的，因而电离能的重要性小于电负性(表 20.1)。

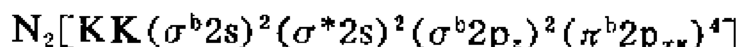
表 20.1　氮和磷原子的性质

	N	P
原子序数	7	15
电子构型	$[He]2s^2 2p^3$	$[Ne]3s^2 3p^3$
共价半径/pm	70	110
离子半径M^{5+}/pm		34
电离能/$MJ\cdot mol^{-1}$	3.82	2.52
电负性	3.07	2.06

20.2. 结构和键合

氮、磷化合物结构的数据见表20.2和20.3。一般根据西奇威克-鲍威尔(Sidgwick-Powell)近似法可以预言它们的分子形状。但是阐述键合方法的理论没有一种能适合于所有的情况。除了分子轨道法和价键法以外尚可用林内特(Linnett)双四重线理论，这是对路易斯(Lewis)八偶体说(对大多数氮的化合物是能满足的)的改进，这理论强调了：自旋方向相同的电子具有互相排斥的倾向，而自旋方向相反的电子则互不排斥。因此，化学键或孤对电子的形成可认为是自旋相反的电子的配对过程。

氮分子的电子构型可用分子轨道符号表示如下：



$$N_2[KK(\sigma^b 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma^b 2p_z)^2(\pi^b 2p_{xy})^4]$$

这里有8个电子在成键轨道，2个电子在反键轨道，相差3个电子对，所以键级为3，与通常的LCAO/MO法的结果相同。然而由于s和p_z原子轨道属于相同的对称形式，它们能杂化形成两个新轨道σ_1和σ_2，σ_1主要是s轨道并含有一些p_z的性质，而σ_2则主要是p_z轨道并含有一些s的性质。这样的杂化有增加σ_2成键能

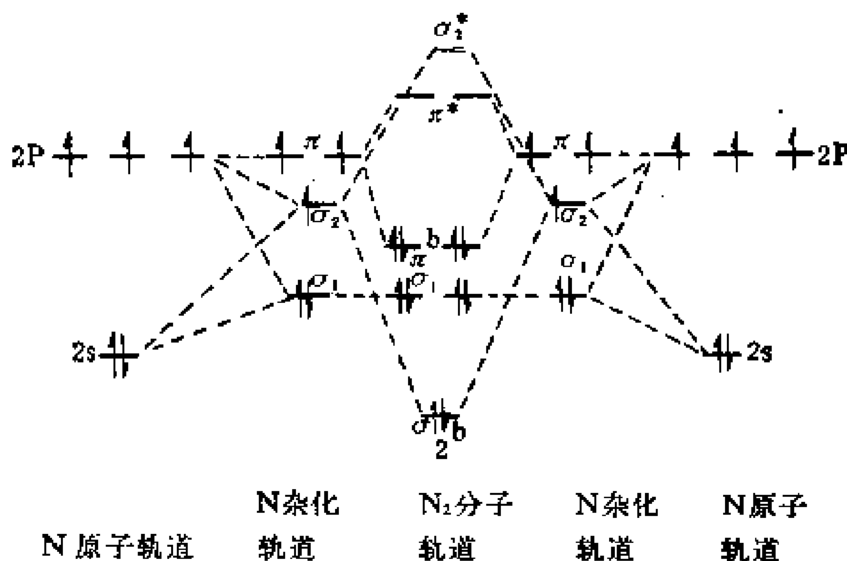


图20.1. 氮分子的分子轨道能级图

力的效应，它使 σ_1 成为填满电子的非键轨道留在每个氮原子中，如图 20.1 所示。这个氮分子轨道能级图可以表明成键轨道和反键轨道的相对位置，其叁键的键长与 109 pm 相一致，离解能与 945kJ·mol^{-1} 相一致。

四个电子对(孤对电子或成键电子对)分布在氮原子附近这一概念被广泛用于解释分子的几何构型。实例如表 20.2 所示。也可观察到由于电子对之间的相互作用使规则的几何构型发生了扭变。例如，在 NH_3、NMe_3、NF_3 中与氮相连接的原子或基团的电负性依次增加而键角依次减小，因成键电子对远离氮原子，致使它们之间的互相作用较小。

表 20.2　氮原子的杂化

杂化	成键电子对	孤对电子	分子形状	分子对称性	例子
sp^3	4σ	0	四面体	T_d	NH_4^+
			四面体	C_{3v}	NOF_3
	3σ	1	三角锥	C_{3v}	NH_3
sp^2	$3\sigma1\pi$	0	平面三角形	D_{3h}	$[O-N(O)O]^-$
				C_{2v}	Cl—N(O)O
	$2\sigma1\pi$	1	角形	C_s	Cl—N=O
sp	$2\sigma2\pi$	0	直线形	$D_{\infty h}$	$[O=N=O]^+$

在气相中磷与氮不同，它以四面体形 P_4 分子形式存在。尽管它的 σ 键是弯曲了的，但仍形成 σ 键(主要 3p 性质)而不形成象氮分子构型的 π 键。纯 p 轨道键角应为 90°，但磷的 P—P—P 键角仅为 60°，这表明 P_4 具有变形能(95.7kJ·mol^{-1})和较高的活泼性。

磷与氮相似，可形成三角锥形的具有三个共价键的分子

(PCl_3, NH_3)。也可形成与NH_4^+类似的含有四个共价键的PH_4^+离子。通过上述方式按四面体排布的四个电子对组成了八隅体。但因磷的3d轨道也可利用，其配位数有可能扩大到6(表20.3)。与上述氮的化合物相似，磷的化合物也同样存在扭变现象，例如PH_3中键角为93°比NH_3中键角107°小得多。这是由于氮和氢结合较强因而形成较短的键，因此孤对电子的排斥效应比在磷的化合物中为小。在三卤氧化磷(卤化磷酰)POX_3中，由于P=O键对于P—X键的排斥作用大于单键间的互相排斥(5.2)，所以X—P—X的键角常比四面体的角度为小。

表20.3 磷原子的杂化

轨道或杂化轨道	成键电子对	孤对电子	分子形状	分子对称性	例子
p^3	3σ	1	三角锥	C_{3v}	PH_3
sp^3	4σ	0	四面体	Td	PCl_4^+
	3σ	1	三角锥	C_{3v}	PCl_3
	$4\sigma 1\pi$	0	四面体	Td	PO_4^{3-}
				C_{3v}	$OPCl_3$
sp^3d	5σ	0	三角双锥体	D_{3h}	PF_5
sp^3d^2	6σ	0	八面体	O_h	PCl_6^-

20.3. 氮和磷的各种氧化态的热力学稳定性

pH=0的溶液中，氮和磷以单质为基准的各种氧化态的自由能如图20.2.所示。

氮在氧化态为零时有一显著的极小值，相对于NH_2OH和$H_2N_2O_2$而言，这就突出了氮分子是很稳定的。在0和+5间所有正氧化态的各点都处于连接$G(V)$和$G(0)$的直线的上方。这些低氧化态化合物在热力学上都不稳定而趋向于歧化。在图上仅NH_4^+具有比氮本身为低的自由能：

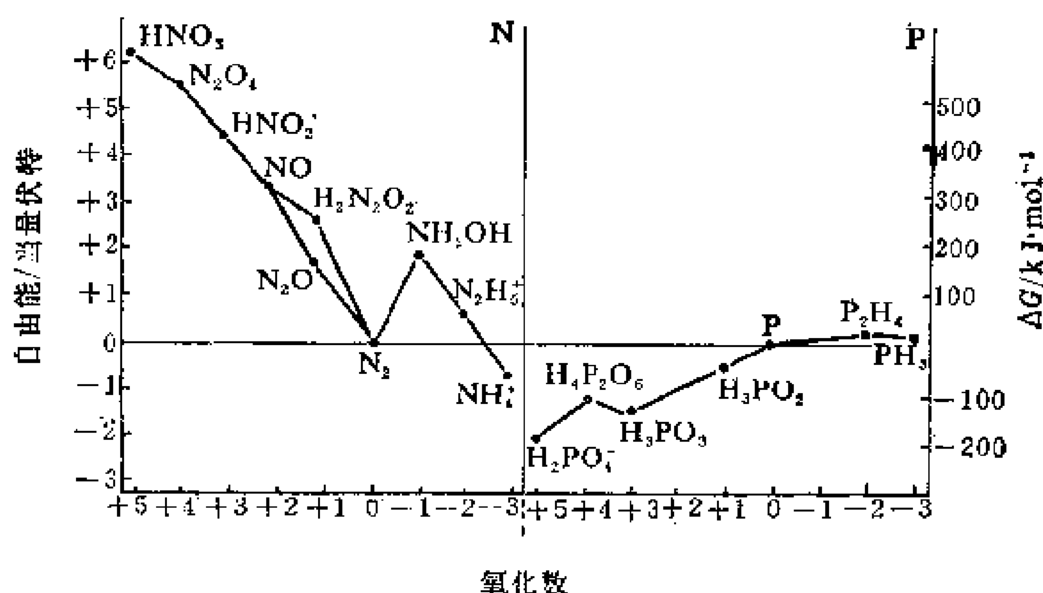


图 20.2. 在 pH=0 时氮和磷以其单质为基准的各氧化态的自由能



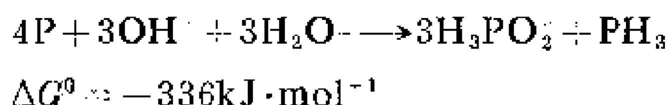
$$N_2 + 8H^+ + 6e \longrightarrow 2NH_4^+ \qquad \Delta G^0 = -158\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

磷的化合物，在 pH=0 时其自由能图解完全不同。磷分子本身不稳定，可歧化为 +1 和 −3 氧化态。



$$4P + 6H_2O \longrightarrow PH_3 + 3H_3PO_2 \qquad \Delta G^0 = -128\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

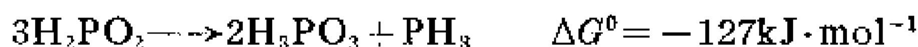
在 pH=14 时释放出更多自由能:



$$4P + 3OH^- + 3H_2O \longrightarrow 3H_2PO_2^- + PH_3$$

$$\Delta G^0 = -336\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

次磷酸本身是不稳定的:



$$3H_3PO_2 \longrightarrow 2H_3PO_3 + PH_3 \qquad \Delta G^0 = -127\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

亚磷酸分解为磷化氢和磷酸时增加少量的自由能:



$$4H_3PO_3 \longrightarrow PH_3 + 3H_3PO_4 \qquad \Delta G^0 = +4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

在热溶液中由于 PH_3 挥发，分解作用能达到完全。这样，就磷可经过不同的步骤水解到 H_3PO_4 和 PH_3 而言，磷是不稳定的。磷的正氧化态具有低的自由能，表明单质磷甚至能为弱氧化剂所氧化，直到生成 H_3PO_4。

20.4. 单质的制备和性质

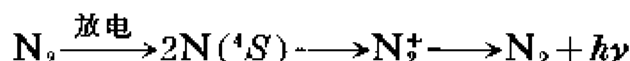
20.4.1. 氮

氮是大气中的主要气体(78%体积)在工业上可从液态空气以分馏方法分离制得(表20.4)。这气体惰性相当大。通过发生炉煤气的反应，可从空气中以化学方法分离出氮用以制造氨和氨基氰($H_2N \cdot CN$)，大地上的氮由N-14和0.365%的N-15构成，后者用作氮的示踪原子。

表 20.4 氮和磷的物理性质

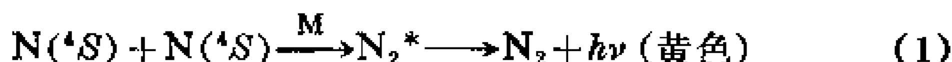
	N	P(白磷)
密度/$g \cdot cm^{-3}$	1.027(固体在20.6K)	1.828
m.p./K	63.1	317.2
b.p./K	77.3	553.6

氮与氧和氢相同，在低压放电下产生特征的颜色。停止放电时氢中没有"余辉"，氧的余辉非常短暂，而氮的余辉可持续几秒钟。此发光气体具有比分子氮较高的化学活泼性，故通常称为"活性氮"。看来一定是放电产生了基态的氮原子，在产生余辉的过程中，氮原子首先结合成为激发分子，然后再恢复到稳定的基态N_2。



$$N_2 \xrightarrow{\text{放电}} 2N(^4S) \longrightarrow N_2^{\ddagger} \longrightarrow N_2 + h\nu$$

由于氮原子须经历一种三个质点的碰撞才能再结合，所以氮原子有相当长的寿命。



$$N(^4S) + N(^4S) \xrightarrow{M} N_2^* \longrightarrow N_2 + h\nu\ (\text{黄色}) \qquad (1)$$

M代表一个表面或在稍高压力下的原子或分子氮，但是这两种反应能部分地产生激发态分子，就是这些激发分子返回到基态时产生光的发射。

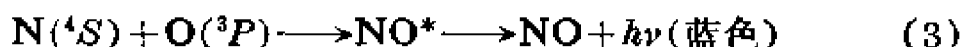
活性氮中的氮原子含量可从与一氧化氮汇合时一系列化学发

光的反应所产生的颜色变化予以估计。不加一氧化氮时，在流动系统中的活性氮于放电的下游处发射出特征的黄色余辉，如式(1)。加入一氧化氮，当其流速小于活性氮气流中 $N(^4S)$ 原子的有效浓度时，将发生非常快的反应(2)：



$$N(^4S) + NO \longrightarrow N_2 + O(^3P) \quad (2)$$

所生成的氧原子可以与过量的氮原子反应产生激发态的一氧化氮分子，后者发射 NO 的蓝色 β 和 γ 谱带，如式(3)：



$$N(^4S) + O(^3P) \longrightarrow NO^* \longrightarrow NO + h\nu(\text{蓝色}) \quad (3)$$

用较小量的 NO 时，反应(3)与(1)同时发生，气流呈显出紫色。当 NO 流速超过 $N(^4S)$ 的流速时，反应(2)因进行最快，消耗了所有的氮原子，因此反应(1)和(3)便成为不可能，而产生激发态二氧化氮，并发射出绿黄色的 NO_2 谱带，如式(4)：



$$NO + O(^3P) \longrightarrow NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu(\text{绿黄色}) \quad (4)$$

如果 NO 的流速与原子氮的流速相等，则 NO 和 $N(^4S)$ 原子都被消耗，因而发光的慢反应(1)(3)和(4)不能发生。于是在"NO 滴定"中当 NO 的流速慢慢增加时，颜色将逐渐由黄、紫、蓝到暗再到绿黄色相继地变化。在深色"终点"时的流速可表示氮原子的浓度。

氮的化学惰性主要是由于氮分子有高的键能($945kJ \cdot mol^{-1}$)。但是不要忘记自然界固定氮的过程是在大气的温度和压力下进行的，而现在采用的使氮反应的方法都要消耗能量。

在适当的条件下，氮可以和氧、氢化合，与两者的反应已被广泛地研究并用于工业上：



$$N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO \qquad N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

金属中只有锂在中等温度时可与氮化合，$6Li + N_2 \longrightarrow 2Li_3N$；IIA 族金属约在赤热时与氮化合，$3Ca + N_2 \longrightarrow Ca_3N_2$；硼和铝在明亮的赤热下反应，$B + N \longrightarrow BN$。硅及其后各族的某些元素

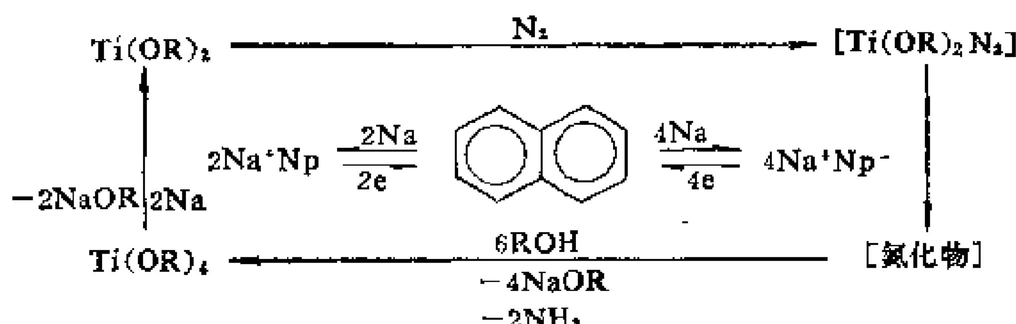
(20.13) 在 1500K 以上与氮发生反应。除锂外第 IA 类金属不能直接与氮化合生成氮化物(13.6)。

氮能和多种化合物反应。它与碳化钙的反应是在工业上应用最早的反应之一:

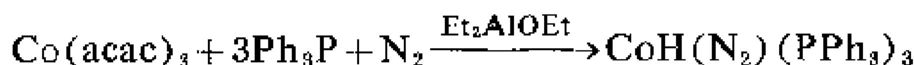


$$CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1000K} CaCN_2 + C$$

最近为实现氮的催化固定,已研究了氮和有机金属试剂的反应。醇钛是其中之一:



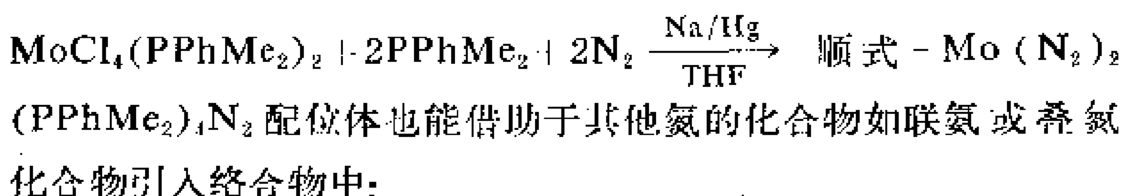
在和一些过渡金属化合物形成的络合物中已发现氮分子是起配位体的作用(与一氧化碳略有相似)。



$$Co(acac)_3 + 3Ph_3P + N_2 \xrightarrow{Et_2AlOEt} CoH(N_2)(PPh_3)_3$$



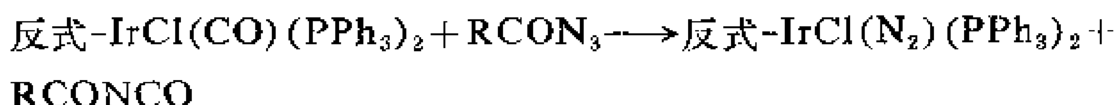
$$FeCl_2 + 3PEtPh_2 + N_2 \xrightarrow{NaBH_4/EtOH} FeH_2(N_2)(PEtPh_2)_3$$



$MoCl_4(PPhMe_2)_2 + 2PPhMe_2 + 2N_2 \xrightarrow[THF]{Na/Hg}$ 顺式-$Mo(N_2)_2(PPhMe_2)_4$ N_2 配位体也能借助于其他氮的化合物如联氨或叠氮化合物引入络合物中:



$$K_2[RuCl_5(H_2O)] + N_2H_4 \cdot H_2O \longrightarrow [Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$$

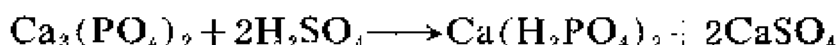


反式-$IrCl(CO)(PPh_3)_2 + RCON_3 \longrightarrow$ 反式-$IrCl(N_2)(PPh_3)_2 +$ $RCONCO$

正如所料M—N_2 化合物中的键合,在性质上与端羰基金属络合物相似。其差别在于自由 N_2 和 CO 中分子轨道的相对能量不同,这与 N_2 在作 σ-给予体和 π-接受体的特性上都较 CO为弱是相一致的。

20.4.2. 磷

磷(占岩石圈的0.11%)主要以磷酸钙形式存在于矿物中，例如胶磷矿即磷酸钙的一水合物 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$，和磷灰石 $Ca_5F(PO_4)_3$。开采的磷酸盐矿约有90%制成肥料，其余部分用来生产单质磷、磷的化合物和如磷青铜等合金。在肥料制造中，将磨细的磷酸盐矿石用足够量的浓硫酸处理使它转化为可溶性的磷酸二氢盐：

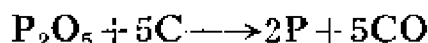


$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$$

从矿石中提取单质磷的方法通常是将矿石与砂及焦碳一起用电加热，逸出的蒸气经冷凝便得到白色的单质磷：



$$Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 \longrightarrow 2CaSiO_3 + P_2O_5$$



$$P_2O_5 + 5C \longrightarrow 2P + 5CO$$

纯白磷熔融时为无色液体，它的结晶属立方晶系；固体中含有单个的 P_4 四面体靠范德华力使它们结合在一起。在高压下可转变成六方形，转化温度是196K。

黑色的同素异形体(即黑磷)的外表和导电性与石墨相似，最初仅在非常高的压力下制得，以后在常压下用白磷在有汞和黑磷"晶种"存在下制得。经历八天并使温度从490到640K渐渐升高时白磷可完全转化为黑磷。黑磷具有皱折的层状结构，其中的磷原子以共价键按3配位原子的方式连接成展开的网络。

红磷可由白磷或黑磷在700K时加热制得。红磷是一种中间形式，其内部结构的排列顺序未完全确立。红磷具有下述聚合物的物理性质：如果它是从白磷制得的，这聚合物是由 P_4 四面体打开并相互连接起来而形成的；如果它是从黑磷制得的，这聚合物是由皱折的磷原子层破裂而形成。红磷的蒸气压十分高，和它的结构很不相称。

当磷从1300K迅速冷却到77K时得到一种深棕色固体，可

在此温度下保持长期稳定。棕色磷可能含有P_2分子。173K时棕色磷不可逆地转化为约含20%红磷和80%白磷的混合物，温度升高转变速度也增加，但同素异形体的比例变化不大。

将白磷和汞共热可得一种玻璃态的磷。它在潮湿空气中稳定并比黑磷硬。

20.5 卤 化 物

20.5.1. 卤化氮

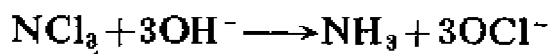
氮和氟或氯的三卤化物已被分离出来，但对溴和碘则仅知道它们的氨合物$NBr_3 \cdot 6NH_3$和$NI_3 \cdot NH_3$。

三氟化氮是具有正常蒸气密度的无色气体(*b. p.* 144K)，可在铜器中电解熔融的NH_4HF_2制得。NF_3是一个放热化合物($\Delta H_f = -119.4 kJ \cdot mol^{-1}$)其热稳定性和化学惰性都比其它卤化氮大得多。它不被水或碱水解，然而在电火花中与氢猛烈反应，但不爆炸：



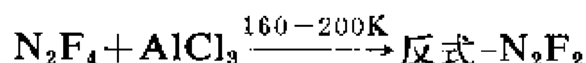
$$2NF_3 + 3H_2 \longrightarrow N_2 + 6HF$$

三氯化氮是黄色油状液体，可以从氯和氯化铵的浓溶液作用制得。与NF_3相反，NCl_3是一个吸热化合物($\Delta H_f = 230 kJ \cdot mol^{-1}$)，在温度高于沸点或碰撞时就发生爆炸，并易水解：



$$NCl_3 + 3OH^- \longrightarrow NH_3 + 3OCl^-$$

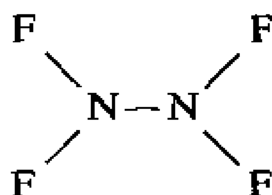
二氟连氮N_2F_2是电解NH_4HF_2时的少量产物，它有两种分明的异构体(顺式 *m. p.* <78.15K，*b. p.* 167.45K，反式 *m. p.* 101.15K，*b. p.* 161.75K)。纯的反式异构体能由N_2F_4制得：



$$N_2F_4 + AlCl_3 \xrightarrow{160-200K} 反式\text{-}N_2F_2$$

在加热时反式异构体转化为顺式异构体，反式异构体与玻璃和汞的反应活泼性比顺式弱得多。

四氟联氨 N_2F_4，可由 NF_3 通过加热的铜或其他金属以除去其中一部分氟而制得。此化合物的沸点为 200K，临界温度为 309K 并具有 D_{2h} 结构



它的蒸气既含有 NF_2 自由基也含有 N_2F_4 分子（参照 N_2O_4，20.6.5）。在紫外线照射下与氯生成一氯氟化物：



$$Cl_2 + N_2F_4 \longrightarrow 2NClF_2$$

20.5.2. 卤化氮的衍生物

一氯氨 NH_2Cl，可由等摩尔的 NH_3 和 NaOCl 在水溶液中反

表 20.5 氮—卤素化合物的结构数据

			键长/pm		键角/°	
			N—X	N—N	XNX	NNX
NF_3	三角锥	C_{3v}	137		103	
N_2F_4	弯曲形	C_2	139	148		102—105
					二面角66	
$\cdot NF_2$	角形	C_{2v}	136.5		103	
顺式-N_2F_2	平面形	C_{2v}	141	121		114
反式-N_2F_2	平面形	C_{2h}	140	122		106
N—Cl_3	三角锥	C_{3v}				
N_2H_4	扭曲形	C_2		145		112
			N—X	N—H	XNX	NNX
HNF_2	三角锥	C_2	137	108	104.3	103.5
$HNCl_2$	三角锥	C_2	175		106	102
			N—X	N—H	HNH	HNX
H_2NCl	三角锥	C_2	176		106.8	102
H_3N	三角锥	C_{3v}		102	109.1	

应制得：



$$NH_3+NaOCl \longrightarrow NH_2Cl+NaOH$$

在低压下蒸馏这种混合物，蒸馏出的蒸气经干燥并冷凝即得到无色的晶体，*m. p.* 为 207K，干燥时在高温下不稳定。二氯氨 $NHCl_2$ 可由氯气通入缓冲到 pH＝5±0.5 的硫酸铵溶液中制得。已制得纯的 NH_2F。它比 NF_3 更活泼，能被碱水解，而 NH_2Cl 则相反，活泼性小于 NCl_3。

紫色 $NBr_3\cdot6NH_3$ 可用溴蒸气和过量的氨反应制得。黑色的 $NI_3\cdot NH_3$ 可用碘和浓氨溶液反应制得；$NBr_3\cdot6NH_3$ 和 $NI_3\cdot NH_3$ 两者均为易爆的固体。

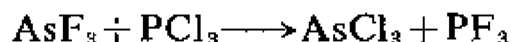
20.5.3. 卤化磷

磷的卤化物除表 20.6 中已指明颜色者外均为无色。

表 20.6 卤 化 磷

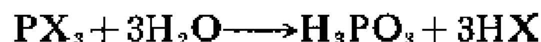
	三卤化磷	五卤化磷	其他
氟化物	PF_3 *b. p.* /K171	PF_5 *b. p.* /K188.6	
氯化物	PCl_3 *b. p.* /K349	PCl_5 升华/K433	P_2Cl_4 *b. p.* /K453
溴化物	PBr_3 *b. p.* /K446	PBr_5 *m. p.* /K373(黄色)	
碘化物	PI_3 *m. p.* /K334(深红色)		P_2I_4 *m. p.* /K398(橙色)

三卤化磷通常在控制一定的条件下由单质直接化合制得，但 PF_3 最好的方法是由 AsF_3 或 CaF_2 与 PCl_3 作用制得：



$$AsF_3+PCl_3 \longrightarrow AsCl_3+PF_3$$

卤化磷水解生成亚磷酸和氢卤酸，其水解作用随卤素原子量的增加而变大：



$$PX_3+3H_2O \longrightarrow H_3PO_3+3HX$$

它们都与氧或硫反应：



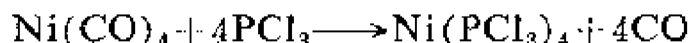
$$2PX_3+O_2 \longrightarrow 2POX_3 \quad PX_3+S \longrightarrow PSX_3$$

还和碘以外的卤素反应：



$$PX_3 + X_2 \longrightarrow PX_5$$

由于利用了它们的孤对电子，在络合物中它们可用作配位体：



$$Ni(CO)_4 + 4PCl_3 \longrightarrow Ni(PCl_3)_4 + 4CO$$

混合的卤化物如 PF_2Br 已制得，它们在加热时分解：



$$3PF_2Br \longrightarrow 2PF_3 + PBr_3$$

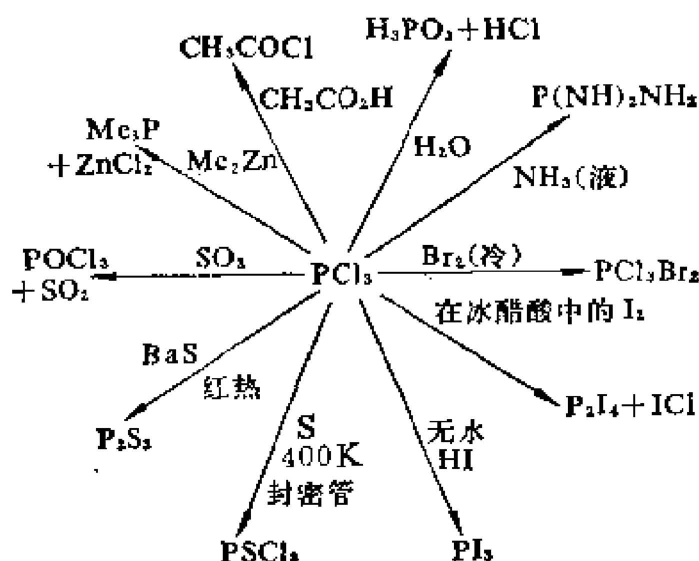
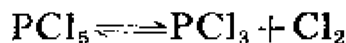


图 20.3、三氯化磷的典型反应

五卤化磷可由其他卤素分子加成于三卤化磷而生成，其中磷原子的一个 3d 轨道被占有。将液体 PCl_3 滴加于干燥氯气中能制得固体 PCl_5，五卤化物的热稳定性随着分子量的增加而降低。微热时 PCl_5 就离解，



$$PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$$

温热时 PCl_5 易被一些金属还原：



$$PCl_5 + Cd \longrightarrow PCl_3 + CdCl_2$$

575—675K 时使五氯化磷的蒸气通过 CaF_2 时即生成五氟化磷。蒸气状态下的 PF_5 和 PCl_5 都是三角双锥体分子，在 PF_5 中沿轴向和赤道方向的键长分别为 157.7 pm 和 154.4pm，在 PCl_5 中则分别为 214 pm 和 201pm。

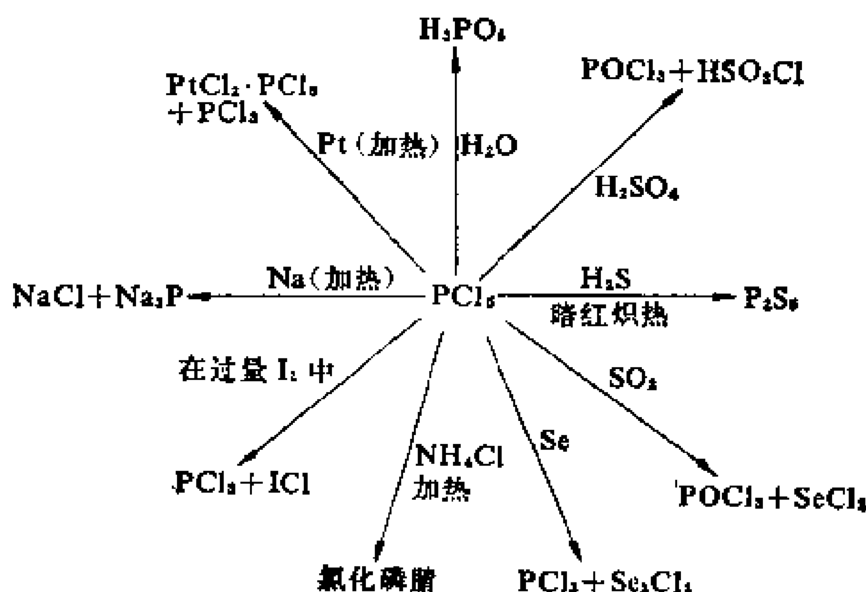


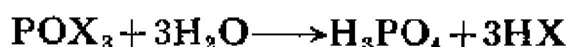
图 20.4. 五氯化磷的典型反应

固体 PCl_5 含有四面体 PCl_4^+ 和八面体 PCl_6^- 离子，它们按 CsCl 晶格排列，但 PBr_5 则含 PBr_4^+ 和 Br^- 离子。PCl_5 在硝基甲烷中的溶液能导电，PBr_5 产生相似的导电性溶液，因为这样的溶液含有 PBr_4^+ 和PBr_6^- 离子，阴离子因溶剂化才得到稳定，而阳离子相对地说是较稳定的。

五卤化磷的水解按两步进行：

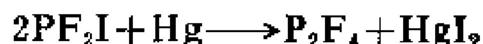


$$PX_5+H_2O \longrightarrow POX_3+2HX$$



$$POX_3+3H_2O \longrightarrow H_3PO_4+3HX$$

四卤化二磷（四卤联膦）中 P_2F_4 在最近才发现，它是由偶合反应



$$2PF_2I+Hg \longrightarrow P_2F_4+HgI_2$$

制得，并认为按下式水解：



$$2P_2F_4+H_2O \longrightarrow 2HPF_2+F_2POPF_2$$

四氯化二磷是无色油状发烟的液体，*m. p.* 245K，可在 PCl_3 和氢的混合物中通过无声放电而制得。Cl_2PPCl_2 的生成热估计为 $\Delta H_f=-446kJ \cdot mol^{-1}$，P—P 键能是 $244kJ \cdot mol^{-1}$。它在室温

下分解，而在它的 *b. p.* 453K 时迅速分解为 PCl_3、磷和一种非挥发性的固体，水解时则生成 HCl、H_3PO_4 和 P，它在空气中易自燃。

P_2I_4 的 *m. p.* 为 398K。当 I_2 和 P 的 CS_2 溶液相混合时，即沉淀出橙色的晶体 P_2I_4，加热时分解成 PI_3 和 P，并易于水解成 H_3PO_3, H_3PO_2 和 HI。

20.6. 氮的氧化物

按传统方式根据氮的氧化态，可方便地对氮的氧化物进行分类(表 20.7)。

表 20.7 氮的氧化物的物理性质

	N_2O	NO	N_2O_3	N_2O_4	N_2O_5
氮的氧化态	+1	+2	+3	+4	+5
分子量	44	30	76	92	108
m. p. /K	182.3	109.5	172.4	261.9	305.6
b. p. /K	184.7	121.4	233—276	294.3	(升华)
固体的颜色	无色	无色	亮蓝	无色	无色

虽然氧化物是中性的，但它们的氧化还原电位(见图 20.2)，在酸性或碱性介质中都相同，并且它们和阴离子以及阳离子都有关系。它们的结构数据如表 20.8 所示。

20.6.1. 氧化亚氮

氧化亚氮 N_2O 可由加热 NH_4NO_3 制得。它是无色的气体，在室温下不活泼，在 900K 以上由于发生分解反应



$$2N_2O \longrightarrow 2N_2+O_2$$

而成为一个氧化剂。它并不是连二次硝酸的酐，即使微溶得到的仍是中性溶液。如果认为N和O原子都利用了 sp 杂化轨道，则直线形分子 N_2O 的结构可以用两个 σ 键及两对遍及三个中心的非

表 20.8 氮—氧化合物的结构数据

	形状	点群	键长/pm		键角/°	
			N—O	N—N	NNO	ONO
N_2O	直线形	$C_{\infty v}$	119	112	180	
NO	直线形	$C_{\infty v}$	115			90
$[NO]_2$结晶	平面的	C_{2h}	112			
NO^+	直线形	$C_{\infty v}$	240			
$[NO_2]_2^{2-}$反式	平面的	C_{2h}				
N_2O_3	平面的	C_s	112 118	186	NO 105 NO_2 113 118	 129
NO_2	角形	C_{2v}	119.7			134
NO_2^+	直线形	$D_{\infty h}$	115			180
NO_2^-	角形	C_{2v}	124			115
NO_3^-	平面形	D_{3v}	122			120
N_2O_4	平面形	D_{2h}	118	175		134
N_2O_5	平面形	D_{2h}	120 130			

定域π轨道来说明。π轨道中能量最低的两个轨道(它们的不同仅仅是绕轴旋转了90°)，在N—N及N—O的键合中形成两个"部分的"π键(partial π bonds)(图20.5a)；能量较高的两个π轨道在N—N连接中是弱的键合，在N—O连接中是弱的反键合(图20.5b)。N_2O分子的两个键都具有某些叁键特征，而在N—N键中这种特征更明显。

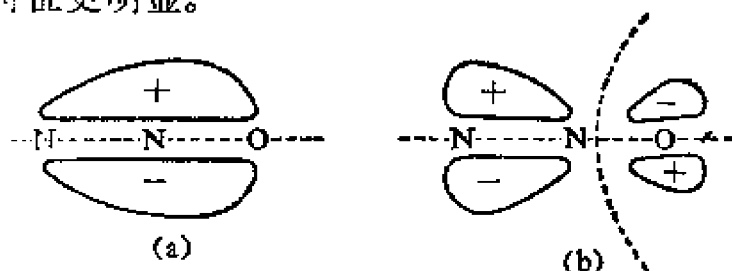
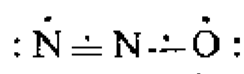
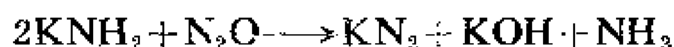


图20.5 N_2O中的非定域π轨道(示出结面)：(a)在N—N和N—O间均有键合作用(b)在N—N间起弱键合作用，在N—O间起弱反键作用

或许在 N_2O 中的化学键合可简单地用林内特 (Linnett)的非成对电子结构来表示：



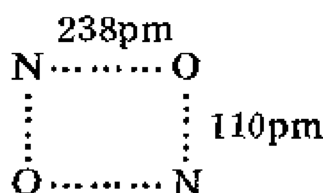
N_2O 与 CO_2 分子是等电子的且空间排布相同，它们的物理性质相似（N_2O 临界温度为 309.6K，CO_2 为 304.2K)。其他有关 16-电子的三原子体系还包括 NO_2^+、N_3^-、NCO^-和 CN_2^{2-}。N_2O 在工业上主要用作麻醉剂。最值得注意的也许是，它在 500K 时与熔融的氨基钠或氨基钾反应而得到叠氮化物：



$$2KNH_2+N_2O \longrightarrow KN_3+KOH+NH_3$$

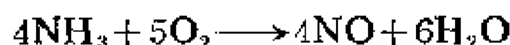
20.6.2. 一氧化氮

一氧化氮 NO 是无色气体，凝聚时为深蓝色液体。因在反键 π 轨道上有一个奇电子，分子是顺磁性的。这与阳离子 NO^+(从 NO 除去奇电子) 有一较短且较强的键相一致。虽然X射线的测定未能区分 N—O 基之间相同或相反的取向，但在 NO 固体中含有长方形的二聚物，其大小如图所示：



液态 NO 有高的特卢顿(Trouton) 常数和低的电容率；在常温下缔合成稳定的 N_2O_2，它是吸热的。气态分子是单分子并具有很小的偶极矩 0.15 德拜。

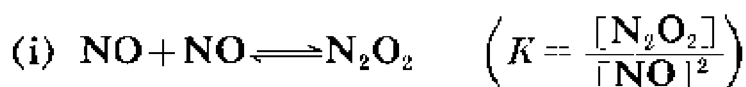
一氧化氮的大量制备方法是在 750 K 以上于铂表面用空气氧化氨而制得：



$$4NH_3+5O_2 \longrightarrow 4NO+6H_2O$$

这个气体可被氧氧化为 N_2O_4，被 F_2、Cl_2、Br_2 氧化为卤氧化氮（卤化亚硝酰)NOX。这些反应按经验方法处理是动力学的三级反应，

但可能是有二聚物N_2O_2参加的双分子反应，虽然二聚物在蒸气中是否存在还未得到直接的证明。例如氯氧化氮(氯化亚硝酰)的生成可表示如下：



$$\text{(i)}\quad NO+NO \rightleftharpoons N_2O_2 \qquad \left(K=\frac{[N_2O_2]}{[NO]^2}\right)$$



$$\text{(ii)}\quad N_2O_2+Cl_2 \longrightarrow 2NOCl$$

反应速度与$[N_2O_2][Cl_2]$即$K[NO]^2[Cl_2]$成正比。

一氧化氮的顺磁性

NO的顺磁矩随温度而增加，但超过520K时就几乎保持常数，它的变化并不服从居里(Curie)定律。NO分子的两个最低电子能级相距仅为121 cm^{-1}，这与室温下的kT值不相上下。NO分子在能量相同而J值不同的两种状态间的分布情况，与其磁矩随温度而呈反常变化有关。

20.6.3. 一氧化氮的化合物

一氧化氮以三种方式形成化合物：

(i) 共有电子，形成极深色的共价物质，例如具有挥发性且易于水解的卤氧化氮(卤化亚硝酰)(见下文)。

(ii) 获得电子，如在亚硝酰钠中形成的NO^-，可在液氨中由一氧化氮作用于金属制得：



$$Na+NO \longrightarrow NaNO$$

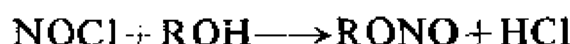
(iii) 失去电子，形成亚硝离子(硝鎓离子)NO^+(见下文)。

共价的卤化亚硝酰弯曲分子(参阅表20.9)由于具有长的N—X键而显示较强的极性。NOF是在铜管中将F_2和过量的NO混合制得，NOCl是在室温下将N_2O_4通过潮湿的KCl制得：



$$N_2O_4+KCl \longrightarrow NOCl+KNO_3$$

NOBr可在258K将NO通入溴中制得。碘化物尚未制得。卤氧化氮与含羟基的化合物反应可得到亚硝酸盐：

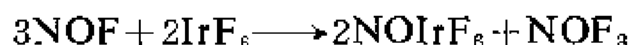


$$NOCl + ROH \longrightarrow RONO + HCl$$

表 20.9 氧—氮—卤素化合物①的结构数据

	状态	点群	键长/pm		键角/°	
			N—X	N—O	XNO	ONO
NOF_3	四面体	C_{3v}	148	115		
NOF	角形	C_s	152	113	110	
NOCl	角形	C_s	198	114	113	
NOBr	角形	C_s	214	115	117	
NOF	平面形	C_{2v}	135	123		125
NO_2Cl	平面形	C_{2v}	184	120		131
NO_3F	平面形	C_s		129 129 139		125

NOF和IrF_6在77K于铜容器中混合并温热到室温时可生成NOF_3:



$$3NOF + 2IrF_6 \longrightarrow 2NOIrF_6 + NOF_3$$

三氟氧化氮NOF_3是无色气体，它的红外光谱和n.m.r.谱符合C_{3v}结构$\overset{+}{N}\overset{-}{O}F_3$，这种结构使化合物较为稳定。

$NO \rightarrow NO^+ + e$ 过程的电离势是 910 kJ·mol⁻¹，远比 $N_2 \rightarrow N_2^+ + e$(1510kJ·mol⁻¹)或者 $O_2 \rightarrow O_2^+ + e$(1160kJ·mol⁻¹)为低。正如原子内具有奇电子发生的情况一样，在NO中失去奇电子要比从双占有的轨道中失去一个电子更为容易，因为这个电子在封闭壳层外面运动且从核上受到了更有效的屏蔽(参阅3.4.1)。亚销化合物如$NO^+ClO_4^-$、$NO^+HSO_4^-$和$NO^+BF_4^-$是在非羟基溶剂中制得；它们常与水合氢离子盐$H_3O^+ClO_4^-$、铵盐$NH_4^+ClO_4^-$同晶型。NO^+离子的大小介于H_3O^+和NH_4^+中间。

亚销的化合物在非羟基溶剂中是稳定的，它和羟基溶剂的反应如下:

① 此类化合物的分子式均按国内习惯书写。译者注。



$$NO^+ + OH^- \rightleftharpoons HNO_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+$$

在强酸性介质中平衡向左移动。

在含有 NO 基的金属络合物中，氮是配位原子。通常 NO 以 NO^+ 形成键合，后者与 CN^- 和 CO 是等电子的。NO 基能给金属一个额外的电子；这就说明了与 $Ni(CO)_4$(17.12.3) 具有相同电子构型的三羰基-亚硝酰钴 $Co(NO)(CO)_3$ 的稳定性。这种类型的配位络合物通常只含有一个 NO 基团。

Fe、Ru 和 Ni 形成不稳定的金属亚硝酰化合物。黑色的 $Fe(NO)_4$ 是其中最稳定的化合物，它可在 320K 和加压下加热羰基铁和 NO 而制得。为解释 $Fe(NO)_4$ 的易挥发性已提出其离子式为 $NO^+[Fe(NO)_3]^-$。四亚硝酰钌 $Ru(NO)_4$ 可用 NO 通入 $Ru_3(CO)_{12}$ 中制得，它是一种立方形红色晶体。将 NO 通入溶解于 $CHCl_3$ 的 $Ni(CO)_4$ 中时，可得到一种蓝色粉状的化合物，其实验式为 $Ni(NO)_2$。

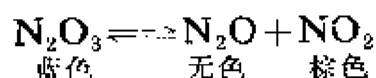
亚硝酰羰基化合物，例如 $Co(NO)(CO)_3$，要比亚硝酰化合物稳定得多。亚硝酰的卤化物已知有 $Fe(NO)_2X$、$Co(NO)_2X$ 和 $Ni(NO)X$。它们的稳定性从 Fe 到 Ni 和从 I 到 Cl 依次降低。尚未知有氟化物。最稳定的亚硝酰卤化物 $Fe(NO)_2I$，可于 370K 将 NO 在 FeI_2 上通过而制得：



$$2FeI_2 + 4NO \longrightarrow 2Fe(NO)_2I + I_2$$

20.6.4. 三氧化二氮

纯 N_2O_3 仅能以浅蓝色固体或稍高于其凝固点 (172K) 时以深蓝色液体形式得到。在较高温度下，离解(制备的逆过程)就变为主要的，这可从颜色的变化表明：



$$\underset{\text{蓝色}}{N_2O_3} \rightleftharpoons \underset{\text{无色}}{N_2O} + \underset{\text{棕色}}{NO_2}$$

N_2O_3 单晶的 X 射线数据表明它的结构是无序的，而电子衍射数据

指出，蒸气状态下的 N_2O_3 是平面形分子，含有不相同的氮原子，这与亚硝基-硝基结构 O_2NNO 相一致。与在联氨中常见的 N—N 单键(键长 145pm)相比，N_2O_3 中的 N—N 键(键长 186pm)要长得多。这样的键长不能认为是 π 键的作用，而 σ 键合也和分子的平面结构以及这样的结构对转动的阻碍不一致。在 N_2O_4 中也发生相似的情况(参阅 20.6.5)，从 MO 法计算的结果认为其键级小于 1，和下列杂化结构相一致(图 20.6)。

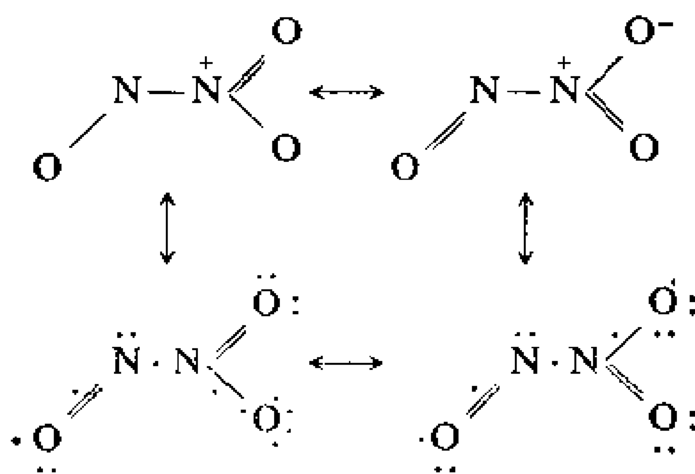


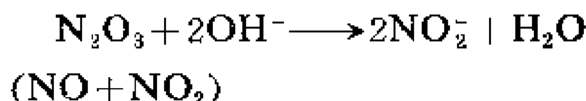
图 20.6. N_2O_3 的亚硝基-硝基结构

下述反应有水生成证实了将 N_2O_3 看成是形式上的亚硝酸酐的想法：



$$2HNO_2 \longrightarrow N_2O_3 + H_2O$$

又如 N_2O_3 的碱性溶液形成了亚硝酸盐：



$$\underset{(NO+NO_2)}{N_2O_3} + 2OH^- \longrightarrow 2NO_2^- + H_2O$$

在如四氟硼酸、高氯酸、硫酸和硒酸等浓酸中蓝色消失，因 N_2O_3 生成了完全电离的含有亚硝基离子的盐：



$$N_2O_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2NO^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

20.6.5. 四氧化二氮

四氧化二氮最好的制法是加热 $Pb(NO_3)_2$ 并将放出的气体冷

凝而得到。它是无色的二聚物 N_2O_4，具有抗磁性，这种化合物仅在固态时是纯的。熔化后成为淡黄色液体，其中约含 1% 棕色的，顺磁性的单分子 NO_2，后者含有一个未成对的电子。加热时 NO_2 蒸气颜色逐渐变暗，在 373K 约含 90% 的单分子。单分子 NO_2 是一个奇电子分子，具有许多自由基的特征，因为它(i) 能与其他自由基结合，(ii)能从饱和烃中除氢，(iii)能与不饱和烃加成。然而，它的光解作用、分解作用和氧化作用和它的自由基特性关系不大。

NO_2 的二聚物有两种变体，每一种变体能以数种结构存在。在液氦温度下，二聚物 $ONONO_2$ 是稳定的，而二聚物 O_2NNO_2 在高温下是稳定的。关于二聚物的结构(表 20.8) 有五个不寻常的特点：

(i) 非常长的 N—N 键，几乎比联氨中的 N—N 键长 3pm，

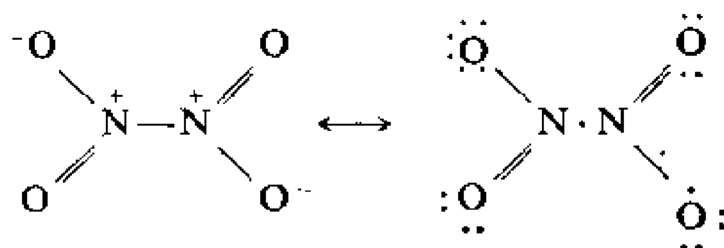
(ii) 有大的 ONO 键角，

(iii) 内旋转有很大的势垒，

(iV) 分子的平面结构，

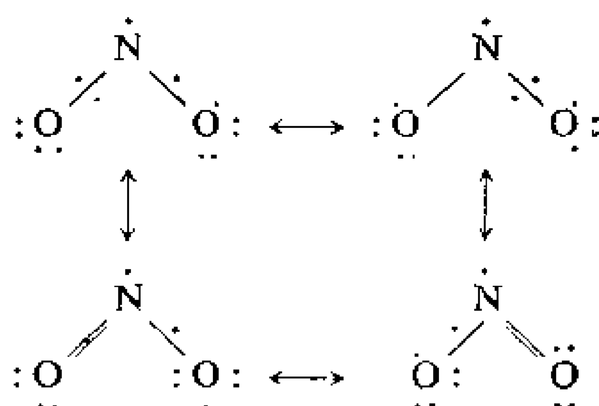
(V) 分子相对于 $ONONO_2$ 和ONOONO 构型的稳定性。

对 N—N 键有几种不同的描述：如它是一个单独的 π 键[考尔逊(Coulson, 1957)]。或是一个"散开"(splayed)的单键[贝特(Bent, 1963)]。后者意味着电子密度不象在 σ 键中那样强烈地集中在原子核的连线上。此外，价键理论或林内特(Linnett)非成对电子结构理论根据相邻原子形式上的正电荷间的斥力或单电子 σ 键解释了长的 N—N 键，但是未能解释分子的平面性。



分子轨道法的计算指出：虽然N—N键主要显示σ键的特征，但分子平面上的轨道还有相当一部分的π键贡献。在氧原子的未共用电子与N—N反键轨道之间的作用可能是使结构稳定的重要因素。

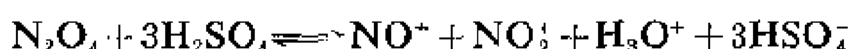
前面已得到NO_2是一个角形的分子，并认为它的结构介于CO_2和O_3之间。只有按林内特的价键结构才有可能使这个17电子分子中的每个原子周围具有八隅体结构：



20.6.5.1. 四氧化二氮的一般反应

下列条件能促进四氧化二氮的电离：

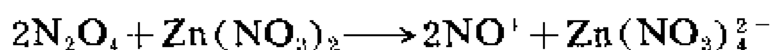
(i) 电容率高的溶剂如$HClO_4$和H_2SO_4。N_2O_4在浓硫酸中产生亚硝离子NO^+和硝离子NO_2^+：



$$N_2O_4+3H_2SO_4 \longrightarrow NO^+ + NO_2^+ + H_3O^+ + 3HSO_4^-$$

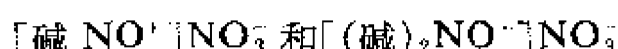
(ii) NO^+与路易斯(Lewis)碱形成络合物而被除去，

(iii) 除去NO_3^-，例如当$Zn(NO_3)_2$溶解时与N_2O_4形成络离子：



$$2N_2O_4+Zn(NO_3)_2 \longrightarrow 2NO^+ + Zn(NO_3)_4^{2-}$$

许多电子给予体，例如胺类和醚类等能和N_2O_4结合生成下述类型的化合物：



[碱 NO^+]NO_3^-和[(碱)$_2NO^+$]NO_3^-

能和液态N_2O_4反应的金属(Na、K、Zn、Ag、Pb和Hg)都释放出

一氧化氮:



$$M + N_2O_4 \longrightarrow MNO_3 + NO$$

N_2O_4 与盐类反应生成硝酸盐:



$$N_2O_4 + KCl \longrightarrow KNO_3 + NOCl$$



$$2N_2O_4 + 2KI \longrightarrow 2KNO_3 + 2NO + I_2$$



$$N_2O_4 + NaClO_3 \longrightarrow NaNO_3 + NO_2 + ClO_2$$

含有羟基和氨基的溶剂通常被 N_2O_4 亚硝化:

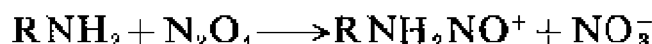


$$N_2O_4 + 2ROH \longrightarrow RONO + ROH_2^+ + NO_3^-$$

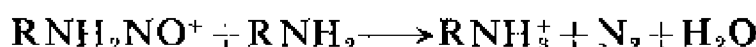


$$N_2O_4 + 2R_2NH \longrightarrow R_2N \cdot NO + R_2NH_2^+ + NO_3^-$$

但 N_2O_4 与伯胺类的反应按两步进行,并释放出氮:



$$RNH_2 + N_2O_4 \longrightarrow RNH_2NO^+ + NO_3^-$$



$$RNH_2NO^+ + RNH_2 \longrightarrow RNH_3^+ + N_2 + H_2O$$

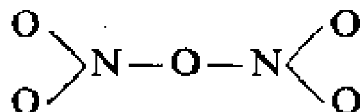
N_2O_4 与有机溶剂的混合物已证明对无水硝酸盐的制备特别有用。铜不溶于液态 N_2O_4,但它与 N_2O_4 和乙酸乙酯的混合物反应,生成蓝色的化合物 $Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4$,将此化合物加热到 358K 时可以得到无水 $Cu(NO_3)_2$。乙酸乙酯对 N_2O_4 分子起电子给予体的作用,其相互作用的能量大约为 $8kJ \cdot mol^{-1}$,因此,加强了 N_2O_4 的电离:



$$n\text{EtOAc} + N_2O_4 \longrightarrow [(\text{EtOAc})n\text{NO}]^+ + NO_3^-$$

20.6.6. 五氧化二氮

N_2O_5 可由硝酸经 P_2O_5 脱水而制得。在非离子化溶剂中 N_2O_5 的分子结构(表 20.8)是



分子中间的 NON 键角接近 180°。但在浓 H_2SO_4 中它电离出销离子 NO_2^+:



$$N_2O_5 + 3H_2SO_4 \rightleftharpoons 2NO_2^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$$

NO_2^+ 离子在 1400cm^{-1} 处具有拉曼(Raman)吸收，也存在于硝酸的硫酸、硒酸和高氯酸溶液中。固体高氯酸硝 $NO_2^+ClO_4^-$ 可得出同样的拉曼谱线，它能从溶有 HNO_3 和 $HClO_3$ 的硝基甲烷溶液中分离出来。$NO_2^+BF_4^-$ 和 $NO_2^+PF_6^-$ 等化合物是在溴中溶解适当的氟化物或氧化物，得出的溶液先用 N_2O_4 然后用 BrF_3 处理而制得。

固体 N_2O_5 是由线形 NO_2^+ 离子和平面形 NO_3^- 离子(表 20.8)所组成。280K 以下无色的 N_2O_5 晶体在漫射光中是稳定的，但加热或在日光下即分解。N_2O_5 是形式上的硝酸酐，溶解于水时，发嘶嘶声并生成 HNO_3，与过氧化氢反应时生成过硝酸：

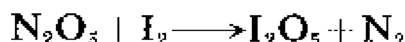


$$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3$$



$$N_2O_5 + H_2O_2 \longrightarrow HNO_3 + HNO_4$$

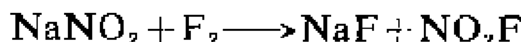
N_2O_5 的强氧化作用使它与还原剂猛烈反应：



$$N_2O_5 + I_2 \longrightarrow I_2O_5 + N_2$$

20.6.7. 卤二氧化氮(卤化硝酰)

氟二氧化氮 NO_2F 可由氟与 2:1 过量的 NO_2 反应，或由氟通过热的 $NaNO_2$ 制得：

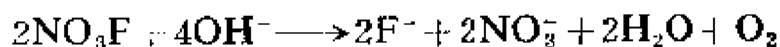


$$NaNO_2 + F_2 \longrightarrow NaF + NO_2F$$

氯二氧化氮 NO_2Cl 可由 NOCl 和臭氧反应制得。上述这种氟氧化物和氯氧化物都是无色气体。它们是平面形分子(表 20.9)，这与它们水解成 HNO_3 和 HX 相一致。

20.6.8. 氟化过硝酰

化合物 NO_3F 也称为硝酸氟(表 20.9)，它是由氟与浓 HNO_3 反应而得到的无色、爆炸性气体，用液态空气冷却，然后在 230K 分馏提纯。火花可引起 NO_3F 爆炸生成 NOF 和 O_2，但在 350～380K 时缓慢地按一级反应分解为相同的产物。这个气体在水中缓慢水解，生成氧、氟离子和硝酸根离子：



$$2NO_3F + 4OH^- \longrightarrow 2F^- + 2NO_3^- + 2H_2O + O_2$$

它能氧化碘化物:



$$NO_3F + 2I^- \longrightarrow NO_3^- + F^- + I_2$$

20.7. 磷的氧化物

P_4O_6、$(PO_2)_n$ 和 P_4O_{10} (表 20.10) 是磷的三种氧化物。第一和第三种氧化物具有 P_4 四面体为基础和结构。

在 P_4O_6 分子中 (图 20.7) 氧原子桥联了四面体的每个边，P—O 距离为 165pm，键角 POP 和OPO 各为 127.5° 和 99°。在 P_4O_{10} 分子中(图 20.8)，一个额外的氧原子以 140pm 的距离与每个 P 原子相连接。有趣的是加热 P_4O_6 和硫制得的化合物 $P_4O_6S_4$ 与 P_4O_{10} 具有相似的结构。

表 20.10 磷的氧化物的物理性质

	P_4O_6	$(PO_2)_n$	P_4O_{10}
P 的氧化态	+3	+4	+5
分子量	220	293—721	284
熔点/K	297	升华	693
沸点/K	448		713

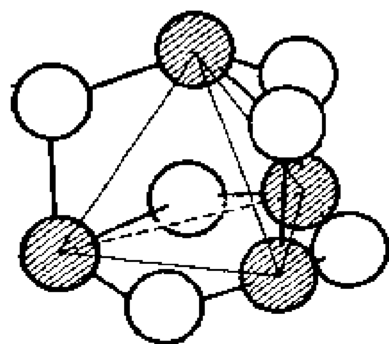


图 20.7. P_4O_6 分子的结构

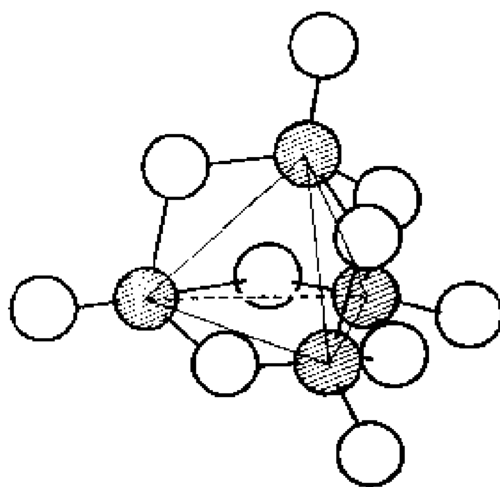


图 20.8. P_4O_{10} 分子的结构

三氧化二磷 P_4O_6 可由氧和氮 3:1(体积比)的混合物在 320K 通到白磷上面而制得，它与冷水反应转变为亚磷酸。

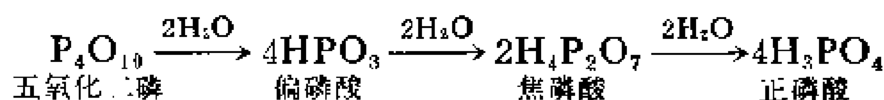


$$P_4O_6+6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_3$$

但与热水反应时，生成磷酸、磷和磷化氢的混合物。

当加热 P_4O_6 达 480K 以上时，形成聚合的氧化物 $(PO_2)_n$ 和红磷。固体 $(PO_2)_n$ 约在 450K 升华，蒸气密度表明其分子式为 P_4O_8。这种氧化物并不是连二磷酸 $H_4P_2O_5$ 的酸酐。

五氧化二磷 P_4O_{10} 可由磷在过量氧中燃烧制得，它有三种晶形。增加了结构的复杂性，它们是六方形、斜方形和四方形。P_4O_{10} 是磷酸的酸酐。



$$\underset{\text{五氧化二磷}}{P_4O_{10}} \xrightarrow{2H_2O} \underset{\text{偏磷酸}}{4HPO_3} \xrightarrow{2H_2O} \underset{\text{焦磷酸}}{2H_4P_2O_7} \xrightarrow{2H_2O} \underset{\text{正磷酸}}{4H_3PO_4}$$

20.8. 磷的卤氧化物

POX 系的化合物尚未制得，但 POX_3 系的化合物如下表所示：

	m.p./K	b.p./K	距离/pm	距离/pm	键角/°
			P—O	P—X	X—P—X
POF_3	244	344/110kPa	156	152	107
$POCl_3$	274.3	378.2	158	202	106
$POBr_3$	32.8	464.8	141	206	

尚有"混合"的卤氧化物 POF_2Cl, $POFCl_2$, POF_2Br 和 $POFBr_2$。

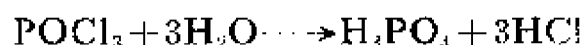
氯化磷酰最好由加热 PCl_5 和无水草酸制得：



$$PCl_5+(CO_2H)_2 \longrightarrow POCl_3+2HCl+CO+CO_2$$

溴氧化物能从PBr_5用相似的方法制得。三氟氧化磷(氟化磷酰)和"混合"的卤氧化物可由氯氧化物或溴氧化物和 SbF_3 反应制得。

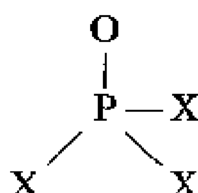
$POCl_3$ 在冷水中水解相当慢：



$$POCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 3HCl$$

$POCl_3$ 在有机化学反应中用作—Cl 取代—OH 基时的试剂，它比 PCl_5 温和一些。

POX_3 分子都具有 C_{3v} 对称性：



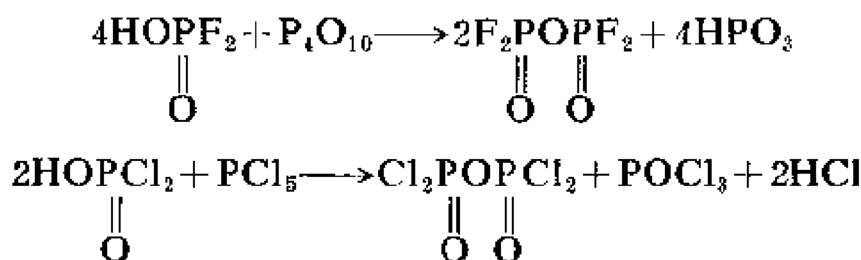
其中磷到氧的距离与双键非常接近。P—X 距离则几乎与相应 PX_3 分子中的距离相同。液态的这些化合物是单分子；且有正常的特鲁顿常数，但 $POCl_3$ 自身能按下式微弱电离：



$$2POCl_3 \rightleftharpoons POCl_2^+ + POCl_4^-$$

这使它能作为一种离子性溶剂。

已知有更复杂的卤化焦磷酰和卤化聚磷酰，可利用 P_4O_{10} 或 PCl_5 脱水制得：



$$4HOPF_2(=O) + P_4O_{10} \longrightarrow 2F_2P(=O)OP(=O)F_2 + 4HPO_3$$

$$2HOPCl_2(=O) + PCl_5 \longrightarrow Cl_2P(=O)OP(=O)Cl_2 + POCl_3 + 2HCl$$

20.9. 氮的含氧酸

20.9.1. 连二次硝酸[1]

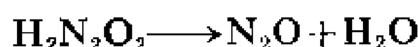
连二次硝酸 $H_2N_2O_2$ 已从它的盐制得。连二次硝酸钠可由钠汞齐还原浓的 $NaNO_2$ 水溶液制得。从中性的连二次硝酸钠溶液中可沉淀出不溶的银盐，在无水乙醚中将银盐与无水 HCl 反应生成连二亚硝酸的溶液。

---

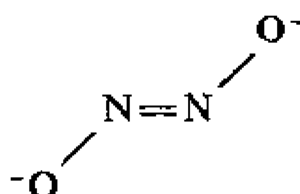
① Hyponitrous acid



除去氯化银以后将醚溶液蒸发，可得白色晶体的酸，该酸自发地分解：



因此，它的物理常数很少记载，但它的银盐已由红外光谱测出是具有反式构型的阴离子：



20.9.2. $H_2NO_2$①

硝酰酸 H_2NO_2 尚未制得，但黄色的钠盐 Na_2NO_2 可由电解 $NaNO_2$ 的液氨溶液，或者用钠还原 $NaNO_2$ 的液氨溶液制得。这种盐于 373K 分解，生成 NaO_2、$NaNO_2$、$NaNO_3$ 和氮。

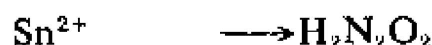
20.9.3. 亚硝酸②

亚硝酸 HNO_2 可将 NO 和 NO_2 的混合物溶于冰冷的水中制成水溶液。虽然这种酸仅存在于溶液中，但它的盐和酯尚还稳定。IA 和 IIA 族的亚硝酸盐对热稳定，它们可由硝酸盐单独加热或用还原剂如碳还原硝酸盐而制得。亚硝酸是一种相当强的酸（在 291K 时 $pKa = 3.3$）。这种溶液缓慢地分解：



它易被氧化成硝酸，但根据所用还原剂的不同也易还原成 NO、N_2O、$H_2N_2O_2$、NH_2OH、N_2 或 NH_3：



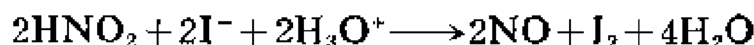




---

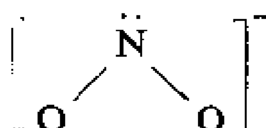
① Nitroxylic acid　② Nitrous acid

下述反应



$$2HNO_2+2I^-+2H_3O^+ \longrightarrow 2NO+I_2+4H_2O$$

可用于定量地测定NO_2^-离子。亚硝酸根离子是角形的(表 20.11),其中氮原子有三个 sp^2 轨道,有一个 sp^2 轨道含有孤对电子:



亚硝酸酯通常能由醇类和冷的经酸化的亚硝酸钠反应制得。

表 20.11 氮的含氧酸和有关物质的结构数据

化合物	形状	点群	键长/pm		键角/°	
			N－O	N－OH	ONO	HON
$N_2O_2^{2-}$	平面形(反式)	C_{2h}				
H_2NNO_2		C_{2v}	118		129	
HNO_2	平面形(反式)	C_s	120	146	116	104
NO_2^-	角形	C_{2v}	113 123		116—123	
HNO_3	平面形	C_s	122	141	130	
NO_3	平面形	C_{3h}	122		120	

20.9.4. $H_2N_2O_3$①

$H_2N_2O_3$很不稳定,但其钠盐的一水化物可在甲醇钠存在下于甲醇中使游离的羟胺和硝酸乙酯反应制得:



$$NH_2OH+EtNO_3 \longrightarrow HONHNO_2 \xrightarrow{NaOMe} Na_2N_2O_3 \cdot H_2O$$

酸化后 $H_2N_2O_3$ 则分解:



$$H_2N_2O_3 \longrightarrow H_2O+2NO$$

20.9.5. 硝酸②

硝酸 HNO_3 在工业上从合成氨制得。氨在空气流中于加热的铂网表面上被氧化成一氧化氮:

① Hyponitric acid ② Nitric acid



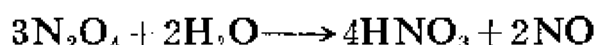
$$4NH_3+5O_2 \longrightarrow 4NO+6H_2O$$

当一氧化氮和空气混合物冷却时，被氧化成二氧化氮和四氧化二氮的平衡混合物:



$$2NO+O_2 \longrightarrow N_2O_4 \text{ 和 } NO_2\text{(平衡混合物)}$$

在空气存在下，将此平衡混合物溶解于水，则发生连续的反应直至所有的氧化物转化成硝酸:

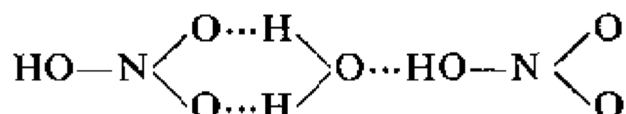


$$3N_2O_4+2H_2O \longrightarrow 4HNO_3+2NO$$



$$2NO+O_2 \longrightarrow N_2O_4$$

纯 HNO_3 以白色晶体存在，*m. p.* 为 231.5K。熔融时得一淡黄色的液体，它在 $1050cm^{-1}$ 和 $1400cm^{-1}$ 处显示弱的拉曼谱线，表明已部分离解成 NO_2^+ 和 NO_3^-，液体在 273K 时密度为 1.54，在 356K 沸腾。形成的结晶水合物，如 $HNO_3 \cdot H_2O$，(*m. p.* 为 235K，有时称之为正硝酸)以及 $HNO_3 \cdot 3H_2O$，(*m. p.* 为 254.6K)。硝酸可从它的 6—16*M* 水溶液中以甲苯萃取而得到半水合物:



硝酸与水形成一种恒沸混合物，其组成含 68.4%HNO_3，*b. p.* 为 395K。与 H_2SO_4 一起蒸馏时可以改变 HNO_3 的浓度。

在气态的 HNO_3 中，氮原子显然通过 sp^2 杂化轨道成键，剩余的 p 电子用于形成所有氧原子参加的 π 键。最靠近氢原子的 O—N—O 键角(116°)略大于另一边的键角(114°)，这一事实尚未有满意的解释。任何分子内的氢键可以预料将使键角略有减小。

液态硝酸及其浓的水溶液特别是在光中会发生分解，生成 N_2O_4、氧和水，N_2O_4 在无水硝酸中的溶液构成发烟硝酸。当 HNO_3 作氧化剂时，稀硝酸的还原产物通常是 NO，而浓硝酸则通常是 N_2O_4，但在适当的条件下也能得到其它产物，如 N_2O、NH_2OH 和

NH_3。若有 N_2O_4 存在可催化 HNO_3 的氧化作用。

20.10. 磷的含氧酸

磷的含氧酸可根据磷的形式电荷数来分类(表 20.12)。在这些酸中,磷原子总是具有 4 个 sp^3 键。

表 20.12 磷的含氧酸

P 的电荷数	分子式	名　称
+1	H_3PO_2	次磷酸
+3	HPO_2	偏亚磷酸
	$H_4P_2O_5$	焦亚磷酸
	H_3PO_3	正亚磷酸
+4	$H_4P_2O_6$	连二磷酸
+5	HPO_3	偏磷酸
	$H_4P_2O_7$	焦磷酸
	H_3PO_4	正磷酸

磷的过氧酸,在其他章节另行讨论(24.6.3)。

20.10.1. 次磷酸

将白磷溶于热的氢氧化钡溶液,可以得到次磷酸钡溶液,经稀硫酸酸化,即可制得次磷酸 H_3PO_2:



$$Ba(H_2PO_2)_2+H_2SO_4 \longrightarrow 2H_3PO_2+BaSO_4$$

次磷酸可以从溶液中分离得到,它是易潮解的无色晶体,*m. p.* 为 299.6K。次磷酸盐的拉曼光谱和X射线分析以及与一元酸相同的特性表明它具有如图 20.9 所示的结构。在这里,OH 中的氢原子是可以电离的,而阴离子是 $H_2PO_2^-$,分子结构呈四面体形。

次磷酸在水中相当强烈地电离($pKa=2$)。这个酸和它的盐都是强还原剂:



$$H_3PO_3+2H_3O^++2e \rightleftharpoons H_3PO_2+3H_2O \qquad E^0=-0.59V$$



$$HPO_3^{2-}+2H_2O+2e \rightleftharpoons H_2PO_2^-+3OH^- \qquad E^0=-1.65V$$

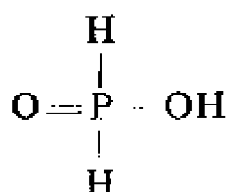


图 20.9　次磷酸的结构

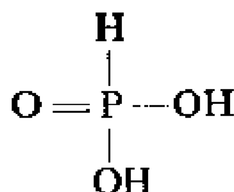


图 20.10　设想的正亚磷酸结构

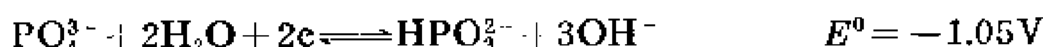
20.10.2. 正亚磷酸

用冰冷的水将 PCl_3 水解可制得亚磷酸 H_3PO_3。固体（*m. p.* 343K）H_3PO_3 可从溶液中结晶析出。亚磷酸及其盐和亚磷酸酯的核磁共振谱指出有一个氢原子直接和中心磷原子相连接（图 20.10）。这个氢原子和次磷酸中相应的氢原子一样，是不电离的。

H_3PO_3 的一级电离常数比 H_3PO_4 的（p*K*a=2）高。正亚磷酸及其盐都是强还原剂。



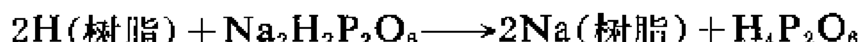
$$H_3PO_4 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_3PO_3 + 3H_2O \qquad E^0 = -0.20V$$



$$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons HPO_3^{2-} + 3OH^- \qquad E^0 = -1.05V$$

20.10.3. 连二磷酸

将 $Na_2H_2P_2O_6$ 溶液通过氢型阳离子树脂交换柱，可以制得连二磷酸 $H_4P_2O_6$ 的二水合物。



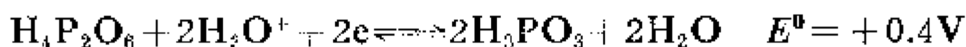
$$2H(\text{树脂}) + Na_2H_2P_2O_6 \longrightarrow 2Na(\text{树脂}) + H_4P_2O_6$$

它的钠盐 $Na_2H_2P_2O_6$ 可用碱和 NaOCl 的水溶液作用于红磷而制得。

连二磷酸是四元酸，但其最常见的盐是酸中仅有二个氢原子被取代的。连二磷酸及其盐对氧化剂和还原剂都非常稳定，有关的 E^0 值如下：



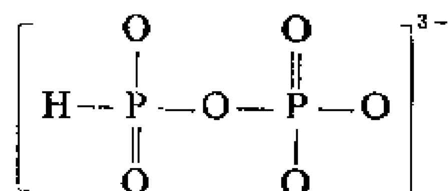
$$2H_3PO_4 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_4P_2O_6 + 4H_2O \qquad E^0 = -0.80V$$



$$H_4P_2O_6 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_3PO_3 + 2H_2O \qquad E^0 = +0.4V$$

根据其冰点下降和拉曼光谱数据及其盐类的抗磁性表明连二磷酸的分子式是 $H_4P_2O_6$。^{31}P 的 n. m. r. 谱指出在 $H_4P_2O_6$ 结构中有

一个 H—P 键和 P—O—P 键。由此，提出了负三价离子 $HP_2O_6^{3-}$ 的结构为:



20.10.4. 各种磷酸

P_4O_{10}-H_2O 体系是复杂的。对含有大于 72.4% P_4O_{10} 的混合物的分析指出随着混合物组成的改变，缩合酸如 $H_4P_2O_7$、$H_5P_3O_{10}$ 和 $H_6P_6O_{18}$ 的相对含量亦明显地不同。这种混合物并不是简单地由 H_3PO_4 和 P_4O_{10} 组成。

20.10.4.1. 正磷酸

正磷酸 H_3PO_4 是无色固体，*m.p.* 315.5K，是在减压下从浆状的磷酸脱水而制得。在此三元酸中磷原子周围的氧原子排列仅近似于正四面体(图 20.11)。

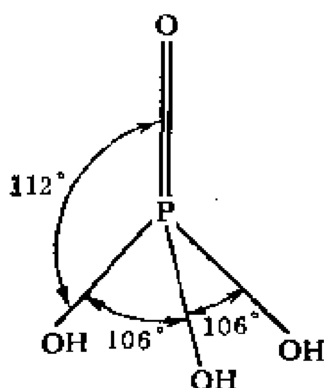


图 20.11. 磷酸的结构

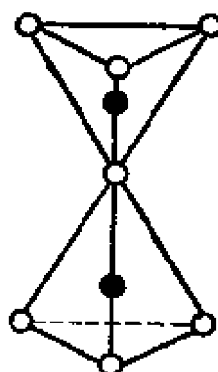


图 20.12. 在 $P_2O_7^{4-}$ 离子中 PO_4 四面体

磷酸中的“酮基”氧(O═)与相邻的“羟基”氧(OH—)以氢键相连接。

20.10.4.2. 磷酸盐

磷酸盐组成各种磷矿，其中以磷灰石 $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ 为最重要。它是磷、过磷酸盐和磷酸的来源。磷酸是用浓硫酸处理磷

灰石，再滤去不溶性硫酸钙而制得。大量的磷酸钠用于水的处理。大多数重金属能形成不溶性的磷酸盐，而从水中除去。

磷酸的酯类甚多，其中如磷酸三正丁酯(TBP)是众所周知的，因为它广泛地用于从水溶液中萃取金属盐类。TBP 可由 $POCl_3$ 和醇类反应制得。



$$POCl_3+3C_4H_9OH \longrightarrow (C_4H_9O)_3PO+3HCl$$

TBP 的煤油溶液可从稀硝酸中使 $UO_2(NO_3)_2$ 和 $PuO_2(NO_3)_2$ 之类的硝酸盐形成 $MO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ 而被提取出来。用含有还原剂的 0.1M HNO_3 洗涤溶有 $MO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ 的有机相，Pu^{VI}被还原为 Pu^{III} 而进入水溶液相，未被还原的 U^{VI} 以 TBP 的溶剂化物形式留在煤油中。用水洗涤上述有机相，就可将铀移去；加水主要使 TBP 溶剂化物中的 $UO_2(NO_3)_2$ 盐电离而进入水溶液中。

20.10.4.3. 焦磷酸

焦磷酸 $H_4P_2O_7$ 是无色固体，它能从 80% P_4O_{10} 溶液中结晶出来，该溶液除了 $H_4P_2O_7$ 以外尚含有 H_3PO_4 和 $H_5P_3O_{10}$。$H_4P_2O_7$ 的一级电离常数比磷酸大($pKa=0.8$，而 H_3PO_4 的$pKa=2.1$)。它所含有的氢原子都可被取代，而最常见的焦磷酸盐是 $M_2^IH_2P_2O_7$ 和 $M_4^IP_2O_7$。它们含有阴离子 $P_2O_7^{4-}$(图 20.12)。

20.10.4.4. 偏磷酸

偏磷酸的实验式为 HPO_3。它可从 H_3PO_4 在 590K 脱水制得。它们的性质尚未十分了解。HPO_3 的单分子似不存在，因为它的蒸气即使在白热时，也是双分子的。曾经对偏磷酸钠进行某些详细的研究。微溶的马特雷尔(Maddrell)盐可在 590K 加热 NaH_2PO_4 制得，它被认为是结构相似但不相同的两种盐的混合物。三偏磷酸钠 $Na_3(PO_3)_3$ 可由加热 $Na_2H_2P_2O_7$ 制得，$P_3O_9^{3-}$ 阴离子则由三个 PO_4^{3-} 四面体通过共用氧原子而连接在一起(图 20.13)。

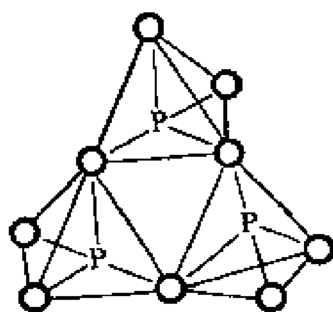


图 20.13. $P_3O_9^{3-}$离子的结构

通称为六偏磷酸钠的化合物，可由快速冷却熔融的偏磷酸钠制得。最好这个化合物认为是偏磷酸盐玻璃。它是可溶性的，并可作为水的软化剂，它可与 Ca^{2+} 螯合成胶态的多磷酸根阴离子而从溶液中将 Ca^{2+} 除去。

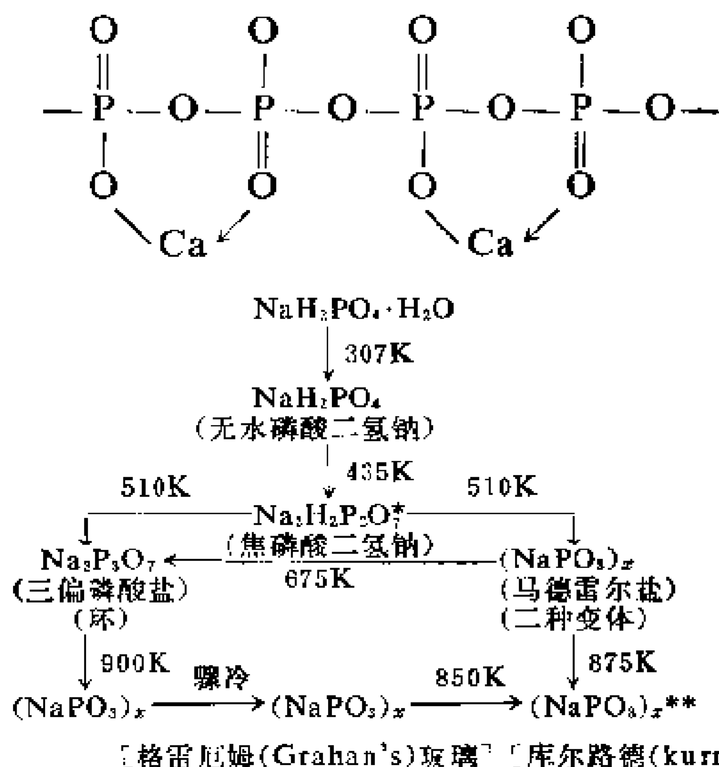
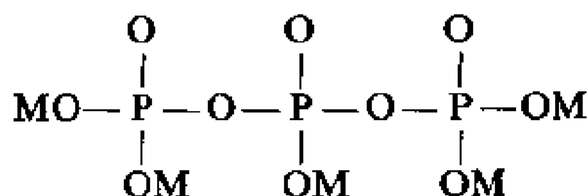


图 20.14. 由加热 $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ 制得的缩合磷酸盐。*比例取决于水蒸气压力。**恰好在低于熔点时回火并以局部冷却导致结晶

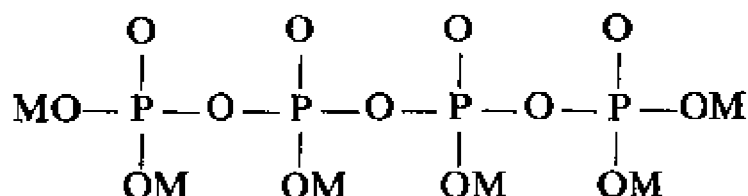
20.10.4.5. 多磷酸盐

多磷酸盐这个名称通常是指具有链状离子 $[P_nO_{3n-1}]^{-(n+2)}$ 的

盐类：



三磷酸盐



四磷酸盐

^{31}P 的 n.m.r. 谱对于说明这些离子的结构是有价值的。

图 20.15 中，左面的吸收峰是由于三或四磷酸根离子端基中的 ^{31}P 原子而引起的。它们是双重峰，这表示每个 ^{31}P 原子和相邻的另一个与它处于不同环境中的 ^{31}P 原子相连接。右边上方的吸收峰所包围的面积只有下方的一半，而且是强度比为 1:2:1 的三

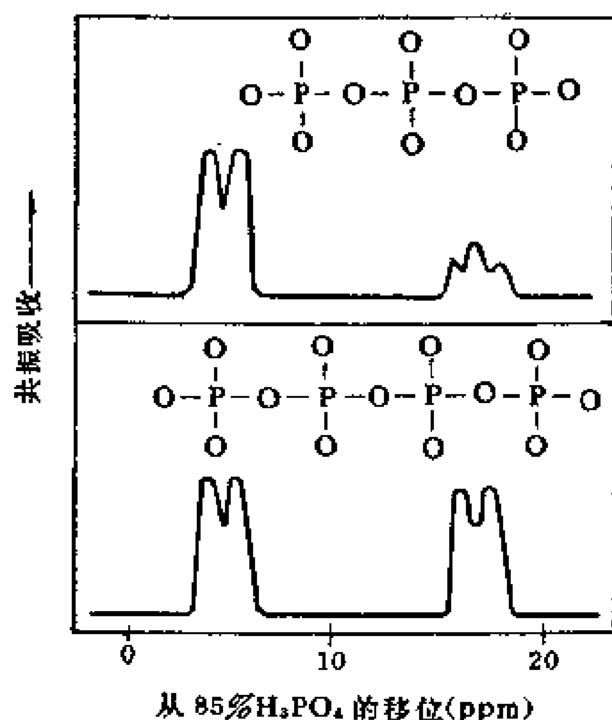


图 20.15. 三磷酸根离子和四聚磷酸根离子的 ^{31}P n.m.r. 谱

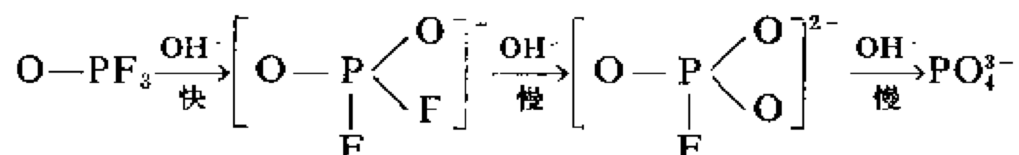
重峰。这表示一个 ^{31}P 原子和另外两个与它处于不同化学环境中的 ^{31}P 原子相连接。

四磷酸盐曲线中，右边吸收峰的面积和左边相同，这表示在离子中间的 ^{31}P 基团和末端的 ^{31}P 基团数目一样，即都是两个。双重峰形式表明每个 ^{31}P 原子仅和一个与它处于不同环境的 ^{31}P 原子相连接。

将多磷酸盐加入洗涤剂中，可去除表面的污垢。因为多磷酸盐能强烈地吸附在污物的微粒上，使之变成亲水性的。

20.10.5. 氟磷酸

三氟氧化磷(磷酰氟) POF_3 在碱性溶液中按下式水解:



$$O{-}PF_3 \xrightarrow[\text{快}]{OH^-} \left[O{-}\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{P}}\langle^{O}_{F}\right]^- \xrightarrow[\text{慢}]{OH^-} \left[O{-}\underset{\displaystyle F}{\underset{|}{P}}\langle^{O}_{O}\right]^{2-} \xrightarrow[\text{慢}]{OH^-} PO_4^{3-}$$

最后两步的水解进行得很慢，以致氟磷酸 HPO_2F_2 的盐能从溶液中分离出来，但氟磷酸本身并没有制得过。氟磷酸的铵盐 $NH_4PO_2F_2$ 也可由 NH_4F 和 P_2O_5 共熔而制得。

由 P_2O_5 和浓 HF 水溶液的混合物可制得油状液体的 H_2PO_3F:



$$P_2O_5 + 2HF + H_2O \longrightarrow 2H_2PO_3F$$

20.11. 硫 化 物

20.11.1. 氮化硫

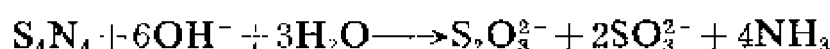
硫的电负性介于氮和磷之间。因此硫-氮二元化合物命名为氮化硫更为恰当，另一方面硫-磷化合物则称为硫化磷。

将干燥的 NH_3 通入在干燥乙醚中的 S_2Cl_2 溶液可分离出橙色的四氮化四硫 S_4N_4 晶体，其 *m. p.* 为 451K:



$$2S_2Cl_2 + 16NH_3 \longrightarrow S_4N_4 + 12NH_4Cl + 8S$$

这种化合物具有抗磁性和强烈的吸热性。加热会爆炸，能溶于许多有机溶剂，因不易被水湿润，故与水作用很慢。沸腾的碱液使它发生水解。



$$S_4N_4+6OH^-+3H_2O\longrightarrow S_2O_3^{2-}+2SO_3^{2-}+4NH_3$$

电子衍射和X射线衍射指出 S_4N_4 中所有的键长是相等的，而键角 NSN=104°，SNS=113°。分子的结构可能为8员的"摇篮"形环(图 20.16)。它是其它氮化硫和氮化硫衍生物的母体。加热时，此环断裂而生成白色二氮化二硫 S_2N_2，后者也能溶于有机溶剂，在室温时会转变为难溶的深蓝色的聚合物$(SN)_n$。

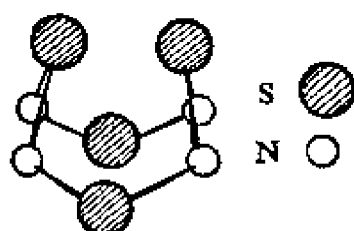
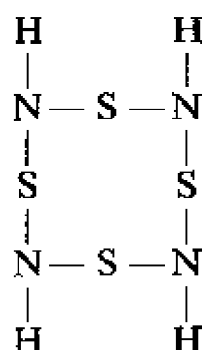


图 20.16. S_4N_4 分子的"摇篮"形结构

此外，S_4N_4 能被氯化亚锡还原为四亚氨基四硫：



当 S_4N_4 和 PCl_3 反应时，生成具有复杂的阳离子的化合物 $P_4N_2Cl_{14}$:



$$[Cl_3P\cdot N\cdot PCl_2\cdot N\cdot PCl_3]^+PCl_6^-$$

20.11.2. 硫化磷

磷的硫化物有四种，P_4S_3、P_4S_5、P_4S_7 和 P_4S_{10}。其中只有 P_4S_{10}

的结构和它的氧化物相似。在图 20.17 中清楚地说明了硫化物对 P_4 分子以及硫化物相互之间的结构关系。图中黑圈代表磷原子。

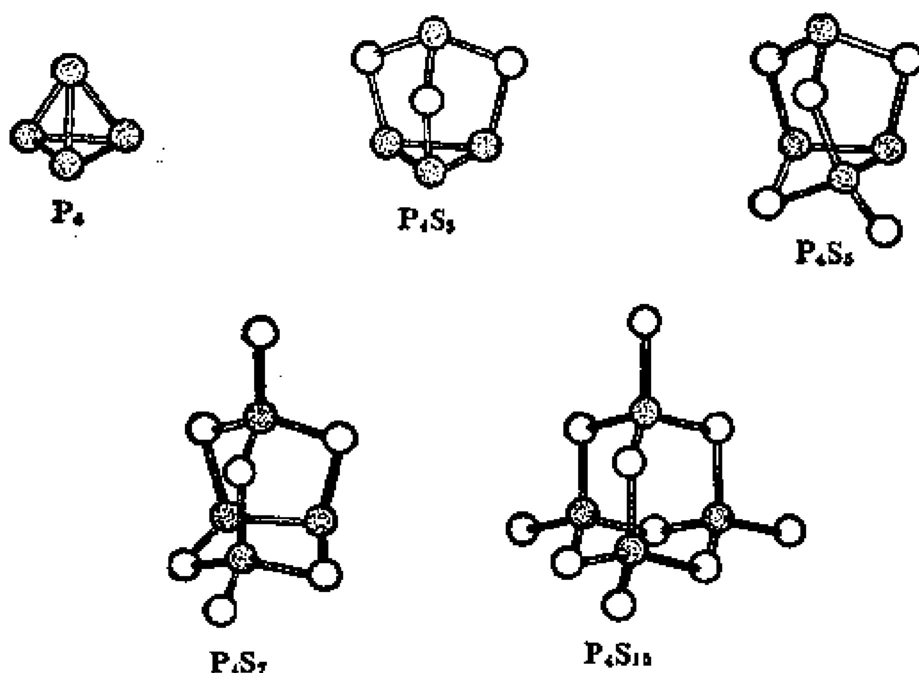


图 20.17. 磷的硫化物的各种结构

在 CO_2 气氛中加热红磷和硫可制得磷的硫化物 P_4S_3，它是黄色晶体，*m. p.* 为 447K，用于制造随处可擦燃的火柴。其它硫化物具有相似的物理性质，有稍高的熔点和较差的稳定性。P_4S_3 与冷水和冷 HCl 反应很缓慢，但能被热水分解，产生 H_2S、PH_3 和磷的含氧酸。冷 HNO_3 使 P_4S_3 转化为 H_3PO_4、H_2SO_4 和硫。KOH 溶液使它产生 PH_3、氢和亚磷酸根离子、次磷酸根离子以及硫离子。

20.12. 磷的卤硫化物

化合物硫代亚硝酰氯 NSCl 中的硫和氯氧化氮（氯化亚硝酰）NOCl 中的氧相似，它可从回流 NH_4Cl 在 S_2Cl_2 的悬浮液而制得：



$$NH_4Cl + 2S_2Cl_2 \longrightarrow 3S + NSCl + 4HCl$$

NSCl 也可用其它方法制得，磷不能形成相应的化合物，但硫代卤化磷酰是已知的：

	b. p. /K
PSF_3	220
$PSCl_3$	398
$PSBr_3$	448(分解)

此外，尚有相应于卤化磷酰的"混合"卤化物，例如 POF_2Cl。

加热 P_2S_5 和 PCl_5 可制得 $PSCl_3$，而溴作用于硫和磷的 CS_2 溶液则可得 $PSBr_3$。根据不同的条件，在 SbF_3 的作用下，$PSCl_3$ 和 $PSBr_3$ 都可转化为"混合"的氟硫化物或 PSF_3。这些分子与 POX_3 相似(20.8)，在 $PSCl_3$ 和 $PSBr_3$ 中 P—S 键长 194pm，说明其中有双键存在，但在 PSF_3 中 P—S 的键长减小到 185pm，说明在氟的化合物中有某些叁键特征。

20.13. 氮　化　物

氮的化合物有三种类型，即离子型、共价型和间充型。

20.13.1. 离子型氮化物

离子型氮化物含有 N^{3-} 离子，半径为 171pm；这是唯一已知的简单的三价阴离子。由单质直接化合可制得氮化锂 Li_3N，其生成热为 198kJ·mol^{-1}，在第 I 族元素的氮化物中，它是唯一放热的和对热稳定的氮化物。在液氮中，于铂阴极和碱金属阳极之间发生电弧时可制得爆炸性的 Na_3N、K_3N 和 Rb_3N。铍、镁及其它 IIA 族元素和锂一样，在氮中加热时生成离子型氮化物。Be_3N_2 和 Ca_3N_2 具有最高的生成热，分别为 570 和 434kJ·mol^{-1}。离子型氮化物水解后生成氢氧化物和氨。

20.13.2. 共价型氮化物

共价型氮化物包括氮与氢、卤素或碳所形成的挥发性化合物，也包括以氮化铝 AlN 为代表的氮与第 III 族元素形成的难挥发、高熔点、坚硬如金刚石的化合物。氮化硼 BN 有在高压下制出的硬如金刚石型式的氮化硼和结构上类似于石墨的常见型式的氮化硼。后者可用作玻璃品制造模具的抗粘剂，因为它不被熔融铁所浸润，故也作为坩埚衬里的涂料。将 B_2O_3 和 NH_4Cl 共热，易得到白色粉末状的氮化硼。市售的氮化硅 Si_3N_4($\Delta H_f = -752kJ \cdot mol^{-1}$)是用氨将四氯化硅转化为氨基化物，然后再将氨基化物加热分解而制得:



$$SiCl_4 \xrightarrow{NH_3} Si(NH_2)_4 \xrightarrow{加热} Si_3N_4$$

20.13.3. 间充型氮化物

过渡金属包括IIIA族元素能形成真正的间充型氮化物(7.2.13)，其中多数具有 MN 组成和 NaCl 型结构。另外一些间充型氮化物如 Mo_2N、W_2N、Fe_4N 和 Mn_4N 都是坚硬的、高熔点的和具有金属外观的良导体，它们通常是在 1500K 左右将金属粉末在氮或氨中加热而制得。它们在对热稳定性、活泼性和水解性方面差别相当大，和相应的金属氧化物比较它们的对热稳定性较差。某些元素的氮化物、氧化物以及碳化物是同晶型的。例如 TiN、TiO 和 TiC。尽管氮分子的离解能很高，但它们的生成热往往还是很高的。某些间充型氮化物可简便地在液氨中将卤化物进行氨解而制得，首先形成氨基化物，经加热，就转化为氮化物。另一种方法，是使金属氧化物在加热的同时进行还原和氮化反应，例如氧化铁在氨中加热。

20.14. 磷 化 物

磷化钠的混合物可由两种单质直接化合制得。磷化钠似乎含

Na_3P 和 Na_5P_2，由于它遇水产生在空气中能自燃的磷化氢混合物，故可用作海上照明灯。具有同样用途的 Mg_3P_2 和 Zn_3P_2 可通过相应单质的紧密混合物温热而制得，而 Ca_3P_2 可将 CaO 在磷蒸气中加热制得。这样制备的磷化钙总是含有一些磷酸盐。

磷化铁含有磷化物 Fe_2P 和 FeP。这些磷化物和其它过渡金属的磷化物都是深色的、金属状的固体，不被水浸蚀，能导电。

20.15. 氨的形式上的衍生物

20.15.1. 叠氮酸

叠氮酸 HN_3 存在于 NaN_3 和稀硫酸作用后所得的馏出液中。所用叠氮化钠可在 460K 时将 N_2O 通过氨基钠制得：



$$N_2O + 2NaNH_2 \longrightarrow NaN_3 + NaOH + NH_3$$

纯 HN_3，*b. p.* 为 308.8K，是一种极易爆炸的物质，因此它的水溶液不应浓缩。叠氮酸是无色的流动性液体，受震易爆炸。它的蒸气是单分子的。

叠氮酸在水溶液中仅略电离（$pK_a = 4.7$）。金属溶于 HN_3 时，放出 NH_3 和 N_2。



$$Zn + 3HN_3 \longrightarrow Zn(N_3)_2 + NH_3 + N_2$$

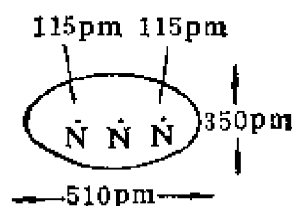
叠氮酸与氨反应而生成 NH_4N_3（实验式 N_4H_4），与联氨反应则生成 $N_2H_5N_3$（实验式 N_5H_5）等盐类的晶体。其它叠氮化物还有爆炸性的叠氮化氯 ClN_3（气体），叠氮化溴 BrN_3（橙色液体）以及叠氮化碘 IN_3（黄色固体）。前两种叠氮化物可由 NaN_3 分别与次氯酸钠和溴作用制得。

完全电离的如第 I 族金属及钡的叠氮化物是没有爆炸性的，在加热时，得到氮气和金属，但 LiN_3 例外，它转化为氮化物。共价型叠氮化物，例如含有机基团的以及包括 Ag、Cu、Tl、Pb 和 Hg 在内的重金属的叠氮化物都是爆炸性的，叠氮化铅被广泛用作起

爆剂。

共价型的叠氮化物如在 HN_3 及含有机基团的叠氮化物中，氮原子是连接在同一直线上的，但其分子则具有 C_s 对称性。

在固体的无机叠氮化物中，线形的 N_3^- 离子具有 $D_{\infty h}$ 对称性。通常 N_3^- 离子的性质和卤素离子相似，且和氰酸根离子(CNO^-)、异氰酸根离子(NCO^-)是等电子、同结构的，所以可将它当作是一个真正的类卤素(26.11)。叠氮离子具有近似椭圆的形状，和氯离子(直径 362pm)的空间性质相似。它的 $D_{\infty h}$ 对称性及其 16 个电子使它和 CO_2、NO_2^+、雷酸根离子 CNO^-、氰酸根离子 NCO^- 以及氨基氰离子 NCN^{2-} 是等电子和同结构的。它的价键及分子轨道结构已有满意的描述。它的气态的离子，经质谱仪鉴定可能具有相同的结构。



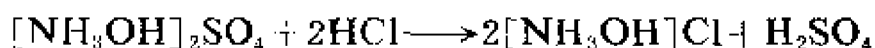
20.15.2. 羟胺

羟胺 NH_2OH 是无色固体，*m. p.* 为 305.2K，极易溶于水和低级醇类，但较难溶于其它有机溶剂。它具有反式结构和 C_s 对称性，N—O间距离为共价单键键长。工业上酸式硫酸盐$[NH_3OH]HSO_4$是在 380—395K，将浓 H_2SO_4 加到硝基甲烷中经回流而制得：



$$CH_3NO_2+H_2SO_4 \longrightarrow [NH_3OH]HSO_4+CO$$

这种酸式盐和85%的甲醇反应可转变为正硫酸盐$[NH_3OH]_2SO_4$，若将硫酸盐溶于热的浓 HCl 中，它就可转化为氯化物并从溶液中结晶出来：



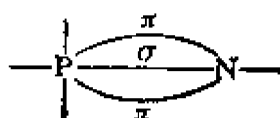
$$[NH_3OH]_2SO_4+2HCl \longrightarrow 2[NH_3OH]Cl+H_2SO_4$$

将这氯化物加到含有甲醇钠的甲醇溶液中，滤去 NaCl 沉淀后，游

离的 NH_2OH 就可在 253—263K 时从溶液中结晶出来。羟氨加热，在未达到熔点时，就分解为 NH_3、H_2O、N_2O 和 NO。它是弱的一元碱，没有酸的性质。羟胺像 H_2O_2 和联氨 N_2H_4 一样。依据外界的条件，既可作为氧化剂又可作为还原剂。

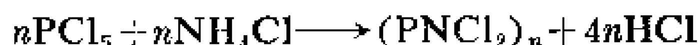
20.16. 磷腈化合物

以下述 π 键合的单元



为基础的磷和氮的化合物已引人注意，因为这类化合物可生成能用于高温的聚合物。这类物质在液态时可能具有传热和润滑的用途，在固态时具有有机聚合物的某些机械特性。它们与芳香族化合物虽在 π 键合上有所不同，但有其相似性。

氯化磷腈，首先由五氯化磷氨解而制得，干馏后得到 $(PNCl_2)_3$ 和 $(PNCl_2)_4$ 的混合物：

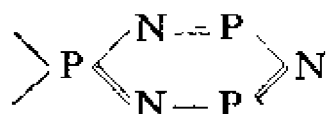


$$nPCl_5 + nNH_4Cl \longrightarrow (PNCl_2)_n + 4nHCl$$

这一制法可通过将 PCl_5 溶于四氯乙烷而加以改进，这样可以增加较高级聚合物的得率。反应产物为聚合物的液态混合物，其中过量的 NH_4Cl 可经过滤除去。滤液主要为 $(PNCl_2)_3$，也存在其他高达 $(PNCl_2)_6$ 的聚合物。在减压下浓缩这种液体，所得到的产物中，一部分不溶于石油醚而被认为是链状聚合物 $PCl_4(PNCl_2)_nCl$ 的混合物，但大部分能溶于石油醚，它是由环状的聚合物 $(PNCl_2)_n$ 组成。

磷腈化合物的制备反应是多种多样的。苯基的 $(PNPh_2)_{3,4}$ 可由 Ph_2PCl_3 制得，而甲基的 $(PNMe_2)_{3,4}$ 可由 Me_2PCl_3 制得。也可制得溴化物和混合卤化物。

三聚物具有平面 P_3N_3 环



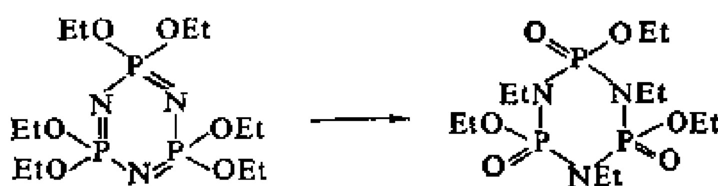
环中P—N杂化键的键长都是160pm，比氨基磷酸根离子$NH_2PO_3^{2-}$中的P—N键(178pm)短。它们是较惰性的化合物，对热稳定并且不易水解，能用水蒸气蒸馏而无多大损失。结晶的三聚物(也包括四聚物)在~600K加热时，可进一步缩合成橡胶状的物质，其分子量>20000。但将它暴露在潮湿的空气中弹性就会消失。

虽然氯化磷腈通常比磷氯化合物活泼性差得多，但它们能与醇类和醇盐平稳地反应：

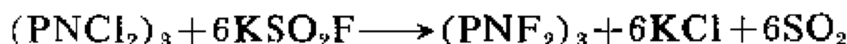


$$(PNCl_2)_3+6NaOC_2H_5 \longrightarrow [PN(OC_2H_5)_2]_3+6NaCl$$

这种透明的粘性油状产物在放置时会变成胶冻。与氨和胺类反应可得到如$[PN(NH_2)_2]_3$和$[PN(NH \cdot C_6H_5)]_3$的产物，也可将$(PNCl_2)_3$中部分的或全部的氯取代而得到如$[PNCl(Me_2N)]_3$。$P_3N_3Cl_4Ph_2$和$[PN(MeO)_2]_3$的产物。在470K，$[PN(OC_2H_5)_2]_3$按下式异构化：



在制备反应中，用NH_4Br代替NH_4Cl时，可制得溴化物$(PNBr_2)_3$和$(PNBr_2)_4$；但类似的氟化物是在400K以氟亚硫酸钾和$(PNCl_2)_3$作用制得：

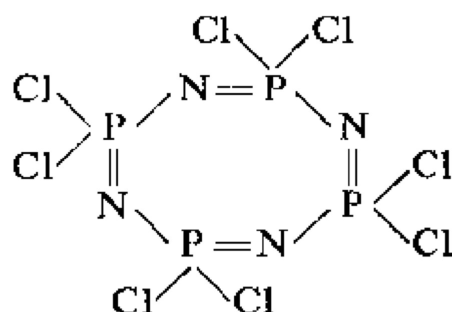


$$(PNCl_2)_3+6KSO_2F \longrightarrow (PNF_2)_3+6KCl+6SO_2$$

氟化物的三聚物，*m. p.* ~300K，*b. p.* 324K，不溶于极性液体，甚至在浓H_2SO_4中也不溶。相反的，$(PNMe_2)_3$ *m. p.* 468K，易溶

于水。

在用 NH_4Cl 的制备反应中所得的四聚物也是环状的，但这环不象三聚物 $(PNCl_2)_3$ 那样在一个平面上，而是皱折起来的。



但是，用 KSO_2F 处理 $(PNCl_2)_4$ 所制得的化合物 $(PNF_2)_4$ 是平面形的，这说明取代基的不同和环的大小都是决定环是皱的还是平面形的重要因素。将三聚物 $(PNCl_2)_3$ 和 PbF_2 一起加热，可制得氯氟化物的聚合物 $(PNFCl)_4$。这是到目前为止发表的唯一能扩大磷氮环的反应。所有可能的三聚和四聚氯化氟化磷腈现在都已制得。用 PhMgBr 处理四聚物 $(PNCl_2)_4$，其中氯能被取代而形成 $(PNPhCl)_4$，用 $PhNH_2$ 处理可得到 $[PN(NHPh)_2]_4$。

在三聚环状卤化磷腈的键合中，每个N原子的 4 个电子可认为近似地占有 sp^2 杂化轨道，每个 P—N 键各有一个电子，另外两个电子为孤对电子。在 p_z 轨道上的第五个电子用于形成 π 键。每个磷原子的四个电子近似地按四面体排列在 σ 键中，余下的 d 轨道中的第五个电子用于形成 π 键。P 原子和 N 原子所形成的 π 键是 $d\pi$-$p\pi$ 键，这和苯中的 π 键不同，后者只是 p 轨道的重叠。

进 修 读 物

K. Jones, The chemistry of nitrogen, Pergamon, Oxford, 1975.

A. D. F. Toy, The chemistry of phosphorus, Pergamon, Oxford, 1975.

C. B. Colburn (Ed.), Developments in inorganic nitrogen chemistry, Elsevier, Amsterdam, Vol. 1, 1966; Vol. 2, 1972.

A. N. Wright and C. A. Winkler, Active nitrogen, Academic Press, New York, 1968.

R. Brown and C. A. Winkler, The chemical behaviour of active nitrogen, Angew. Chem. Internat. Ed., 12 (1973) 181.

A. D. Allen and P. Bottomley, Nitrogen compounds of the transition metals, Accounts Chem. Res., 1 (1968) 360.

E. E. van Tamelen, Chemical modification of molecular nitrogen under mild conditions, Accounts Chem. Res., 3 (1970) 361.

R. Eisenberg and C. D. Meyer, Co-ordination chemistry of nitric oxide, Accounts Chem. Res., 8 (1975) 26.

C. A. McAuliffe (Ed.), Transition metal complexes of phosphorus, arsenic and antimony ligands, Macmillan, London, 1973.

S. W. Schneller, Nitrogen fixation, J. Chem. Ed., 49 (1972) 787.

第二十一章　砷、锑和铋(VB族)

21.1. 引　言

VB族元素与氮、磷相似，具有ns^2np^3电子构型和^4S的基态，它表明这些元素有三个单占有电子的轨道。然而，砷、锑、铋与氮、磷不同，由于电负性随原子序数的增加而降低，故前三者具有较低的电负性。砷、锑、铋主要是+3价，倾向于共有三对电子形成大致互成直角的共价键，留下ns^2孤对电子，但在一定程度上发生杂化，因此扭变成为更接近于四面体的键。然而所有五个价电子也可能参与键合，由于d轨道参加杂化的结果形成三角双锥形、正方锥形和八面体形的键。在这许多化合物中，砷、锑、铋的形式电荷数为+5或+3，但通常主要形成共价键，只有在铋的化合物中，才真正有接近于简单的阳离子存在。在溶液中仅存在M^{3+}离子，而且是水合离子(表21.1)。

表21.1　VB族元素原子的性质

	As	Sb	Bi
原子序数	33	51	83
电子构型	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^3$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
共价半径/pm	121	141	146
离子半径M^{3+}/pm	69	90	120
金属半径/pm	139	159	170

砷、锑、铋的电离能高，这与按电子构型所推知的情况相符合。从砷到铋由于离子半径的增加和水合热的降低明显地抵销了电离能的降低的效应，因而所有M^{+3}/M电对的标准电极电位都十分接近。

表 21.2 VB 族元素的电离能、电极电位和电负性

	As	Sb	Bi
$I(1)/kJ\cdot mol^{-1}$	947	834	703
$I(2)/kJ\cdot mol^{-1}$	1798	1592	1609
$I(3)/kJ\cdot mol^{-1}$	2734	2450	2466
$I(4)/kJ\cdot mol^{-1}$	4834	4255	4370
$I(5)/kJ\cdot mol^{-1}$	6040	5400	5403
$I(6)/kJ\cdot mol^{-1}$	12300	10420	8520
$E^{\ominus}, M^{3+}/M/V$	0.25	0.21	0.32
电负性 阿尔雷德-罗丘伍(Allred-Rochow)	2.20	1.82	1.67

铋的第三、四、五电离能比锑的第三、四、五电离能大，加以 Bi^{3+}、Bi^{4+}、Bi^{5+} 半径又较大，这就是氧化态为 +5 的铋稳定性降低的主要原因。

21.2. 不同氧化态的热力学稳定性

在 pH=0 的溶液中，以单质为基准，As、Sb、Bi 不同氧化态的自由能可用图解法表示如图 21.1

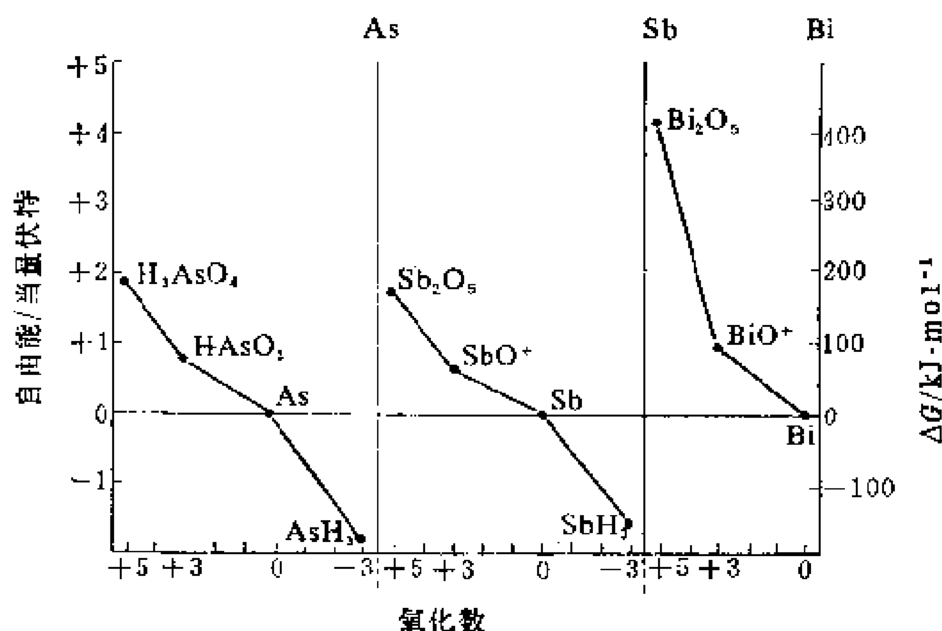
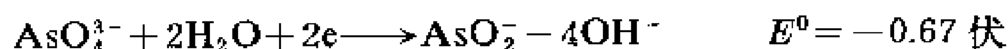


图 21.1. pH=0 时，以单质为基准，As、Sb、Bi 不同氧化态的自由能。

砷、锑、铋三种元素的+3氧化态稳定，它不易歧化为氧化态+5和0，pH值强烈地影响As^{V}/As^{III}电对的氧化还原电位。



$$H_3AsO_4+2H^++2e \longrightarrow HAsO_2+2H_2O \qquad E^0=+0.56\text{伏}$$



$$AsO_4^{3-}+2H_2O+2e \longrightarrow AsO_2^-+4OH^- \qquad E^0=-0.67\text{伏}$$

因此，在强酸性溶液中，砷酸能使碘化物氧化为碘(E^0, $I_2/I^-=0.54$伏)，但在中性或碱性溶液中，碘则能使亚砷酸盐氧化生成砷酸盐。

虽然这些金属的电荷数通常可写成+5或+3，但它们与典型金属生成化合物时又倾向于表现非金属性的特征，在Na_3As、Mg_3Sb_2和K_3Bi这类的化合物中，很多与相应的磷化物类似，VB族元素表面上看来是接受了电子而形成电荷数−3。

21.3. 元　　素

本族是元素随原子序数增加而愈倾向于金属性的一个很好的例证。但就结构而言，甚至铋也不能算典型金属。砷、锑、铋的金属同素异形体是由皱折层所组成，各层中每一原子以共价键与三个相邻原子相结合，层与层之间则以金属键相结合。适用于大多数非金属元素固体的$8-N$规则仍适用于本族元素。还值得注意的是这些单质在蒸气状态时为多原子分子。例如，砷在1100K时，主要以四面体As_4分子状态存在，温度更高As_4分子可分解成As_2分子，但即使达到1870K分解仍不完全。锑的性质与砷相似。铋蒸气是Bi_2与Bi建立平衡的混合物，即使高达2300K时，在蒸气中Bi_2仍占相当比例。

砷和锑都有黄色立方体的α型变体，它们都溶于CS_2。黄砷是由四面体As_4单元组成(对照P_4)，α型锑在结构上可能与黄砷相似，但超过190K时不稳定。β型的黑砷和黑锑是由蒸气迅速冷却而得到。它们与无定形磷相似。黑砷和黑锑是亚稳定的，在

620—670K 时迅速变化为 γ 型。γ 型是热和电的良导体，有金属光泽、性脆、易断裂、延展性差。与一般金属不同，固态锑和铋的电导较液态为低，固态 Bi 的电导仅为液态 Bi 的 0.48 倍。在常温下铋在所有金属中是导热性最低的一种。

表 21.3 列出了金属型的砷、锑、铋的物理性质。砷在常压下升华，单质的 *m.p.* 是在 3.6MPa 压力下测得的。

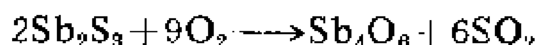
表 21.3　VB 族金属的物理性质

	As	Sb	Bi
密度/g·cm^{3}	5.7	6.6	9.8
熔点/K	1090(3.6MPa)	903	544
沸点/K	889(升华)	1908	1853

21.3.1. 存在、提炼和用途

砷(占地壳的 $5\times10^{-4}\%$)的主要矿石为砷黄铁矿 FeAsS，但砷常和镍、铜、锡共存。砷的氧化物 As_4O_6 可以从提取镍、铜、锡的烟道灰中回收。当有方铅矿存在时，它能防止砷的氧化物形成亚砷酸盐，就可由粗制品升华提纯砷的氧化物，然后在铸铁瓶中用碳使砷的氧化物还原为砷。单质砷的用途很少，制造枪弹时常在铅中加入 0.5% 砷，以增加熔融金属的表面张力，使铅弹保持球状。主要商品就是所谓的白砷 As_4O_6。砷化合物主要因具有毒性而被应用，用得较多的是含砷的杀虫剂。

锑(占地壳的 $5\times10^{-5}\%$)是以辉锑矿 Sb_2S_3 存在，将矿石在空气中煅烧即转变为锑的挥发性氧化物：



$$2Sb_2S_3+9O_2\longrightarrow Sb_4O_6+6SO_2$$

所得的升华物可以在鼓风炉中按炼铅的类似方法用碳使其还原为锑。锑与铅制成合金用作蓄电池铅片，锑与锡可制成锡基合金(白镴)，在这两种情况下加入锑能提高硬度和机械强度。锑也可与铅用制防蚀管道，与铅、锡可制活字合金，与锡、铜、铅制成轴承合金。

锑的氧化物 Sb_4O_6 可用于搪瓷工业并用作颜料。

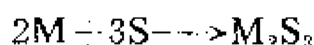
铋(占地壳的 $10^{-5}\%$)在自然界是以 Bi_2S_3 存在,它与铅、铜的硫化物或与 SnO_2 共生。从煅烧铅、铜和锡矿的烟道灰或精炼铜的阳极泥中可提取铋。铋的氧化物加入助熔剂在～800K 时可被铁和碳还原为铋。电解 $BiCl_3$ 的盐酸溶液可提纯铋。铋特别应用于易熔合金,例如,熔点为 344K 的伍德(Wood)合金(Bi:Pb:Sn:Cd 重量比率为 4:2:1:1)和活字合金。铋以及它的许多合金,因凝固时膨胀而形成明显的模槽。与砷盐截然相反,铋盐无毒性,故可用以制药。

21.3.2. 元素的反应

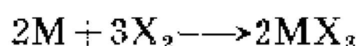
砷、锑、铋加热时能与氧、硫以及卤素(X)化合:



$$4M + 3O_2 \longrightarrow M_4O_6(2Bi_2O_3)$$

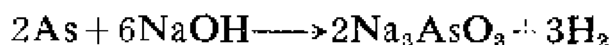


$$2M + 3S \longrightarrow M_2S_3$$



$$2M + 3X_2 \longrightarrow 2MX_3$$

锑和 F_2、Cl_2 反应除生成三卤化物外,还可生成某些五卤化物,但砷只能与 F_2 生成三氟化物和五氟化物。砷、锑、铋的单质均可溶于热的浓硫酸中放出二氧化硫。锑和铋生成硫酸盐,砷则生成 As_4O_6。铋易溶于硝酸中生成硝酸铋 $Bi(NO_3)_3$,砷或锑与硝酸反应则生成不同氧化物的混合物。盐酸对砷、锑、铋仅略能作用,冷的王水可溶解锑生成含 $SbCl_6^-$ 离子的溶液。砷可溶于熔融的 NaOH 中,而锑、铋则不溶:



$$2As + 6NaOH \longrightarrow 2Na_3AsO_3 + 3H_2$$

21.4. 卤 化 物

AsF_3 为无色发烟液体,它是在铅甑中将 As_4O_6、CaF_2 与 H_2SO_4 共热制得。用氟与砷作用的主要产物是气态氟化物 AsF_5,本族元素相应的卤化物的结构都相同,三卤化物是三角锥形(C_{3v}),

五卤化物是三角双锥形(D_{3h})。

除五氟化砷 AsF_5 外，尚未发现砷的其它五卤化物。将砷氯化就形成三氯化砷，它是无色液体。在二硫化碳溶液中用卤素处理砷，很易得到白色的 $AsBr_3$ 晶体或红色的 AsI_3 晶体。将氯通入用冰冷却的 AsF_3 可制得易潮解的固体 $AsCl_2F_3$。随着氯的加入，液体的电导升高，它说明是形成了离子化合物，可能为$[AsCl_4]^+\cdot[AsF_6]^-$。随着卤素原子量的增加，三卤化砷也愈难水解。与磷、锑不同，砷并不形成具有明显特征的卤氧化物。

用 HF 与 Sb_2O_3 作用可制得白色固体 SbF_3，它能微弱地水解。SbF_3 能形成如 K_2SbF_5 之类的络合物。将 $SbCl_5$ 与无水 HF 回流，然后分级蒸馏可以制得粘稠的 SbF_5，它可凝固成非离子型固体。从这点看来 SbF_5 与 PCl_5 不同，PCl_5 晶体中含有 PCl_4^+ 与 PCl_6^- 离子，而 SbF_5 在固态或气态时都是由共价型的三角双锥形分子所组成。用锑与 $HgCl_2$ 加热，然后将产品从 CS_2 中重结晶即制得白色晶体 $SbCl_3$，它能生成络合物如 K_2SbCl_5。三氯化锑分二级水解形成已经充分鉴定的氯氧化物：

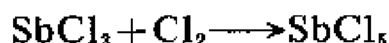


$$SbCl_3+H_2O \longrightarrow SbOCl+2HCl$$



$$4SbCl_3+5H_2O \longrightarrow Sb_4O_5Cl_2+10HCl$$

与砷不同，锑能形成五氯化物 $SbCl_5$，其制法与 PCl_5 相似：



$$SbCl_3+Cl_2 \longrightarrow SbCl_5$$

$(HSbCl_6)_2\cdot 9H_2O$ 是一种酸，是将氯通入 $SbCl_3$ 的盐酸溶液中结晶制得。$SbBr_3$ 和 SbI_3 系由单质直接化合而成，SbI_3 水解得到 $Sb_4O_5I_2$。

与 SbF_3 相似，白色粉末状的 BiF_3 是用氧化物与 HF 反应制得，当氧化物过量时则生成氟氧化物 BiOF。铋的三氯化物、三溴化物和三碘化物皆由单质直接化合而成。$BiBr_3$ 呈黄色，BiI_3 呈黑色。BiI_3 在热水中水解成为青铜色结晶 BiOI。用低压氟处理熔

融的铋可制得五氟化铋,它是白色固体,为很强的氟化剂。

表 21.4 VB 族元素的卤化物

	F	Cl	Br	I
As	AsF_3 AsF_5	$AsCl_3$	$AsBr_3$	AsI_3
Sb	SbF_3 SbF_5	$SbCl_3$ $SbCl_5$	$AsBr_3$	SbI_3
Bi	BiF_3	$BiCl_3$	$BiBr_3$	BiI_3

21.5. 氧 化 物

砷、锑和铋的三氧化物呈现了由共价化合物特征的分子晶格向离子晶格的过渡,因此,它们在结构上引人注意。氧化砷中含有 As_4O_6 分子,它是以 As_4 的四面体为基础,结构上和 P_4O_6 分子相似。Sb_4O_6 的立方体也与 P_4O_6、As_4O_6 相似,但在 840K 以上 Sb_4O_6 能转变为锑华,它是含无限链节的大分子(图 21.2)。

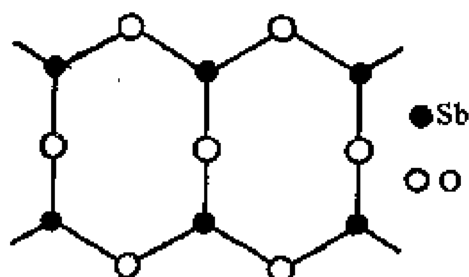
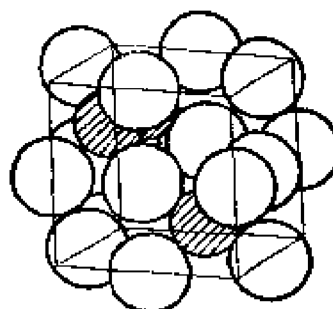


图 21.2. Sb_2O_3 的锑华结构


图 21.3. Bi_2O_3 的晶胞

氧化铋有多种类型,其中重要的有两种:一种是具有复杂结构的低温 α 型;另一种是简单的立方体,它是在瓷坩埚中长时间熔融铋的氧化物时制得,可能因痕量杂质的存在而稳定。后一种具有与 Mn_2O_3 相同的离子型结构,其中铋离子成八面体配位(见图 21.3),因而砷、锑、铋的三氧化物的结构,包括了从分子经过大分子到离子的转变。

砷和锑的五氧化物的结构目前还缺少证据。它们不能直接从单质形成，但用硝酸氧化单质砷或锑，再将产品脱水即可得到相应的五氧化物。Sb^{V} 的水合氧化物经过长期脱水就得到氧化物 Sb_2O_4，它在结构上与 $SbTaO_4$ 相似。用氯、溴和过硫酸盐可使 Bi_2O_3 氧化，但对反应产物的性质尚不了解。将 Bi_2O_3 与 Na_2O_2 共熔可制得一种非化学计量的浅黄色粉末，其化学式通常写作 $NaBiO_3$，称为铋酸钠，它不溶于水也不溶于中等浓度的硝酸，但 $NaBiO_3$ 在上述硝酸中于室温时就可使 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^-。

砷与磷、钒相似，也能形成有限结构的含氧阴离子，如图 21.4 所示，当 $NaH_2AsO_4 \cdot H_2O$ 加热时可以形成缩合砷酸盐。和三偏磷酸钠相当的砷化合物并不存在。缩合砷酸盐离子对水解的稳定性远低于缩合磷酸盐离子，缩合砷酸盐迅速水解为 AsO_4^{3-} 离子。

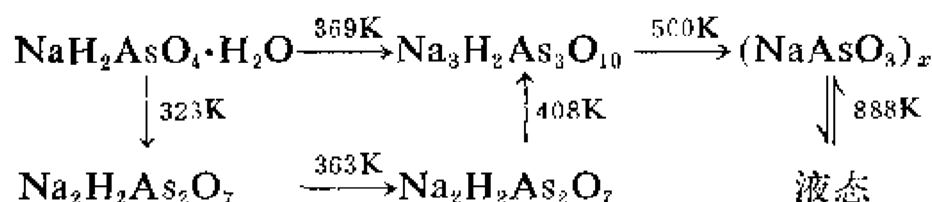
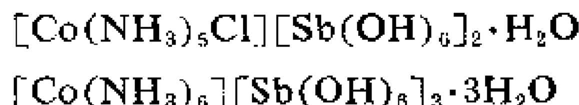


图 21.4. 通过加热从 $NaH_2AsO_4 \cdot H_2O$ 制得缩合砷酸盐

Sb^{V} 的含氧化合物化学则大不相同，它们不是以四面体为基础，而是氧原子对 Sb^{V} 形成八面体配位，这些含氧络合物主要分为两类：

(1) 含 $Sb(OH)_6^-$ 离子的盐类，熟知的盐如$Na[Sb(OH)_6]$，以前称为焦锑酸钠。用钴、铬、铜的氨络合物取代$K[Sb(OH)_6]$中的 K^+ 可制得六羟基络锑酸六氨络高钴(或铬、铜)之类的络合物①如：



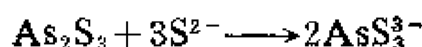
$$[Co(NH_3)_5Cl][Sb(OH)_6]_2 \cdot H_2O$$
$$[Co(NH_3)_6][Sb(OH)_6]_3 \cdot 3H_2O$$

① 原文为 Hexahydroantimony amines，现按化学式命名。译者注。

(2) 以 SbO_6 八面体为基础的混合氧化物诸如 $M^{I}SbO_3$、$M^{II}Sb_2O_6$、$M^{III}SbO_4$和$M_2^{II}Sb_2O_7$。例如在结构上与钛铁矿$FeTiO_3$相似的 $NaSbO_3$ 以及具有金红石型结构的 $FeSbO_4$。这些化合物中显然没有一种是锑酸盐。

21.6. 硫 化 物

象氧化物一样，由硫化砷到硫化铋也存在着从分子型结构到离子型结构的过渡。单质砷与硫反应得到含 As_4S_4 和 As_4S_6 分子的蒸气，As_4S_4 为摇篮状结构，As—S＝233pm，As—As＝249pm，∠As—S—As＝101°，∠S—As—S＝93°（图 21.5）。As_4S_6 分子具有 P_4O_6 的结构，As—S＝225 pm，∠As—S—As＝100°，∠S—As—S＝114°。将 H_2S 通入酸化的亚砷酸盐溶液就得到硫化淀物沉，它可以被碱金属硫化物的溶液所溶解。由所得溶液中可结晶出硫代亚砷酸盐，例如 Na_3AsS_3。



$$As_2S_3+3S^{2-}\longrightarrow 2AsS_3^{3-}$$

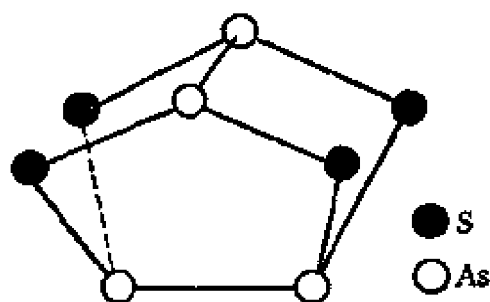


图 21.5. As_4S_4 的分子结构

用碱金属多硫化物与 As_2S_3 反应而形成的溶液可以得到硫代砷酸盐，例如 $Na_3AsS_4\cdot8H_2O$ 以及$(NH_4)_3AsS_4$。将硫代砷酸盐溶液酸化就得到含硫化砷的黄色沉淀，但不能从结构上证明它是 As_2S_5。组成为 As_2S_5 的黄色固体可用下述方法得到：将 As 与 S 熔融，用氨水萃取冷却后的熔融混合物，然后在 273K 用 HCl 酸化，使硫

化物沉淀；或在强酸性的砷酸盐溶液中迅速通入 H_2S。虽然分析上面所制得的产物其组成为 As_2S_5，但仍不能从结构上证明它确是该化合物。

三硫化锑在自然界是以辉锑矿存在。用 H_2S 通入 $SbCl_3$ 的盐酸溶液可得三硫化锑的橙色沉淀，将它在 CO_2 中加热至 470 K 时就可变成密度较大的深灰色斜方形变体。橙色和灰色的二种变体均能溶于 S^{2-} 的溶液中，得到硫代亚锑酸盐，虽然它们亦能溶于多硫化物溶液中，但不能从溶解所形成的溶液中结晶出硫代锑酸盐。因此五硫化锑的存在值得怀疑。

将 Sb_2S_3 与 S 在 NaOH 水溶液中煮沸，再用 HCl 使产生沉淀，这样制得的硫化物就是用于橡胶硫化的市售商品。该物质组成不定，常含有游离硫，不能从结构上证明其组成为 Sb_2S_5。

当 Bi 与 S 共熔时，形成 Bi_2S_3 的灰色斜方晶体，如将 H_2S 通入铋盐溶液，则形成深棕色 Bi_2S_3 沉淀。Bi_2S_3 不溶于含 S^{2-} 的溶液。将 Bi_2S_3 与 IA 族元素的硫化物共熔可制得 $KBiS_2$ 和 $NaBiS_2$，它们在空气中迅速氧化。

21.7. 铋的含氧酸盐

在 VB 族元素中，只有铋能和含氧阴离子形成稳定盐类。由铋或 Bi_2O_3 与硝酸(20%)反应的溶液中可结晶出易潮解的硝酸盐——$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$。硝酸铋分级水解形成 $BiO(NO_3)$和 $BiO(OH) \cdot BiO(NO_3)$，后者在沸水中稳定。还不能证明碱式硝酸盐在 M/2－1MHNO_3 的溶液中有 $Bi(OH)^{2+}$ 离子存在。

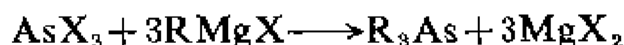
将金属铋溶于浓硫酸中，将溶液蒸发可制得硫酸铋 $Si_2(SO_4)_3$，它是白色固体。硫酸铋水解就得到一种不溶性的碱式硫酸盐 $Bi(OH)_3 \cdot Bi(OH)SO_4$，后者加热时则转化为黄色的硫酸氧铋 $(BiO)_2SO_4$。

将碳酸铵溶液加入到硝酸铋溶液中，即沉淀出碳酸氧铋 $[(BiO)_2CO_3]_2 \cdot H_2O$，加热时，它易失去水和 CO_2。

21.8. 有机金属化合物

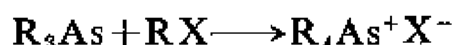
21.8.1. 砷

有机砷化合物为数众多，由于早就发现某些有机砷化合物是杀锥虫剂，因而激励了对它们的研究。三烷基胂 R_3As 是无色液体，它可由二烷基锌或格利雅试剂处理三卤化砷制得。



$$AsX_3 + 3RMgX \longrightarrow R_3As + 3MgX_2$$

三烷基胂在空气中迅速氧化，与无水卤化氢反应生成盐，这些盐能被水分解。但三烷基胂与卤代烷反应得到四烷基钾盐，这些钾盐溶于水，形成中性溶液。



$$R_3As + RX \longrightarrow R_4As^+X^-$$

在形成如 $(R_3As)_2PdCl_2$ 之类的络合物时，三烷基胂系作为电子给予体。三芳基胂与相应的烷基胂相似。

一烷基胂和二烷基胂很容易制备。当用一种卤代烷处理亚砷酸钠时便生成伯胂酸（R 基胂酸）$RAsO(OH)_2$。用锌和盐酸可使伯胂酸还原为 $RAsH_2$，使叔胂酸（二R 基胂酸）R_2AsOOH 还原则得到 R_2AsH。这些还原产物与卤化氢反应则放出氢气。



$$R_2AsH + HCl \longrightarrow R_2AsCl + H_2$$

产物 R_2AsCl 能与原来的反应物作用而得到联胂的衍生物。

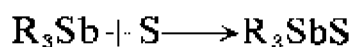


$$R_2AsCl + R_2AsH \longrightarrow R_2As-AsR_2 + HCl$$

已离析出大量的叔胂与过渡金属的络合物。

21.8.2. 锑

三烷基锑是无色液体，它们能溶于有机溶剂但不溶于水，低级烷基锑在空气中能自发氧化。用烷基锌或格利雅试剂处理 $SbCl_3$ 可制得三烷基锑。它们能与卤素，硫和硒形成加合物。



$$R_3Sb + S \longrightarrow R_3SbS$$

也有一烷基锑，二烷基锑和相应的芳香基锑。

21.8.3. 铋

铋不能形成一烷基铋和二烷基铋，但用格利雅试剂与三卤化铋作用可制得不稳定的三烷基铋，它们在425K以上能自发着火并分解，但不溶于水，也不与水作用。

进修读物

J. D. Smith, The Chemistry of arsenic, antimony and bismuth, Pergamon, Oxford, 1975.

G. O. Doak and L. D. Freedman, Organometallic Compounds of arsenic, antimony and bismuth, Wiley, New York, 1970.

第二十二章　氧、硫、硒、碲和钋（VIB）族

22.1. 引　言

和前一族（VB族）相同，VIB族元素随原子序数的增加，由非金属性逐渐过渡到较强的金属性。氧和氮相似，在室温下是本族中唯一的气体元素。氧的原子半径小可能在决定元素的化学性质上起着重要作用。这和氟不同，决定氟的化学性质的首要因素是氟分子的低的离解能（155 $kJ \cdot mol^{-1}$）。氧分子的离解能为492 $kJ \cdot mol^{-1}$。VI族元素在它们的$ns^2 2p^4$价电子层上有6个电子。在化合物中它们都表现为2价，它们有两个共价键及两对孤对电子。但氧以下的元素，一般存在着d轨道的杂化，在由此产生的络合物中这些元素原子的电荷数常为+4或+6。

通常，氧在氧化学中不是以阳离子出现的，但是，尽管氧具有高的电离能，在一些已知的具有多原子阴离子的化合物中，氧还是以形式上的阳离子存在，$O_2^+PtF_6^-$中的O_2^+离子就是一例。

氧的第一电离能高。它的电子亲和能$O+2e \rightarrow O^{2-}$，$A=-752kJ \cdot mol^{-1}$，这是一个惊人负值。换言之，即O^-阻止引进生成O^{2-}离子所需的第二个电子。然而离子型氧化物又是很普遍的，这是由于晶体的巨大的晶格能之故。氧的电负性是很高的，只有氟的比它更高。氧的电负性很高，这一点是和氧化物比对应的硫化物具有更高的离子性是一致的。

22.2. 元素的性质

22.2.1. 概述

VIB 族元素的物理性质的递变和前一族相似，并且同样和原子结构有关。气态氧含双原子分子。在正交晶硫中含有由 8 个原子组成的折皱环，在单斜晶硫中可能也是这种环。硒的红色同素异形体也含有 8 员环，但是普通的具有金属光泽的灰硒，它的原子则是联成锯齿形的链。碲(图 22.1)更似灰硒，但比硒的金属性更强。和S、Se、Po 不同，碲是单变的，而钋则是双晶的，低温的 α 型是简单的立方晶格，高温的 β 型是简单的菱形晶体，转变温度在309K左右，密度和铋相似。钋具有低的 *m. p.*，这和铋相似但其沸点则和 VIB 族元素较一致。

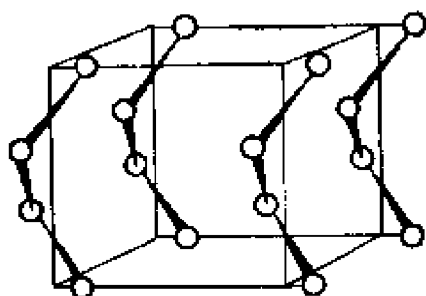


图 22.1. 碲的晶胞、表示原子的螺旋状排列

在化学上，VIB 族元素包括电负性很大的非金属氧一直到明显的金属钋。本族元素对金属及氢的反应活泼性，从上到下递减，并且在硒以后变得更弱。

此外，本族中间元素硫、硒、碲表现出相当大的相似性。它们在空气中燃烧生成 SO_2、SeO_2 及 TeO_2。它们都和氟强烈反应生成六氟化物 XF_6，并和氯反应生成四氯化物 XCl_4。这三种元素都能被热硝酸、热硫酸所侵蚀，但不受非氧化性酸如 HCl 和 HF 侵蚀。硫及硒溶于碱金属硫化物及碱金属硒化物的水溶液中，结果

表 22.1 VIB族元素原子的性质

	O	S	Se	Te	Po
原子序数	8	16	34	52	84
电子构型	$[He]2s^22p^4$	$[Ne]3s^23p^4$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^4$	$[Kr]4d^{10}5s^25p^4$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
共价半径/pm	73	104	117	137	164
离子半径M^{2-}/pm	140	184	198	221	(230)
离子半径M^{4+}/pm				89	102
$I(1)/kJ\cdot mol^{-1}$	1410	1070	1005	930	870
$I(2)/kJ\cdot mol^{-1}$	3640				
电子亲和能$/kJ\cdot mol^{-1}$ $(A(1)+A(2))$	−752	−353	−435		
电负性(阿尔雷德-罗丘伍)	3.50	2.44	2.48	2.01	1.76

表 22.2 VIB族元素的某些性质

	O	S	Se(灰)	Te	Po
固体的密度$/g\cdot cm^{-3}$	1.300	2.060(α)	4.820	6.250	9.196(α)
熔点/K	54.3	387.6	493.6	722.9	527
沸点/K	90.1	717.7	958	1663	1235

生成相应的多硫化物及多硒化物。加热时这三种元素能和许多种金属作用，生成二元化合物：



$$Fe+S\longrightarrow FeS$$



$$Cu+S\longrightarrow CuS$$

22.2.2. 氧

以重量计，岩石圈含氧约 47%，海洋含氧约 89%。以体积计，大气中含氧约 20.95%。岩石圈、水圈中所含的氧相加，按重量计接近 50%。氧的丰度约为硅的 2 倍、铝的 7 倍。氧是大规模工业的产品，由液态空气分级蒸馏制得，主要以液态氧进行运输或贮存。

普通氧中除含有最丰富的氧-16 同位素外，约含 ^{18}O 0.2%、含

^{17}O 0.04%(皆以体积计)。分级蒸馏可使水中的 ^{18}O 富集起来。这种同位素被用作非放射性示踪物。例如,用以指出当 H_2O_2 被Ce^{4+}离子或 MnO_4^-离子氧化时,所放出的氧全部系来自过氧化氢。

氧分子是顺磁性的。它含的电子比 N_2 多两个,按分子轨道理论(4.1),这两个电子是在反键轨道上:

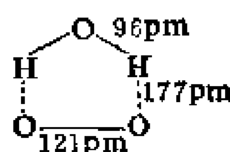


$$2O(1s^22s^22p^4) \longrightarrow O_2[KK(z\sigma)^2(y\sigma)^2(x\sigma)^2(w\pi)^4(v\pi)^2]$$

由于有两个这样的轨道,它们就被自旋平行的电子成单地占据。在气相中,氧的淡蓝色和分子中存在若象自由基中那样的不成对电子相一致。

在室温和压力下,分光光谱实验证明氧中含有抗磁性的物质 O_4;温度升高,平衡时 O_4 的浓度减少。两个氧分子间的键能弱于一个电子对的键能,而比范德华力为强。

在 293K,氧在水中的溶解度系数是 0.029。光学证据指出存在着氧的含水物 $O_2 \cdot H_2O$,据信其结构式为:



此含水物中的氢键和水分子间的那些氢键不同,这些氢键的质子是共用三个电子而不是四个电子,即 1 个电子来自具有双自由基形式的氧分子中的氧原子,2 个电子来自 O—H 键。

氧无疑是很活泼的,特别在高温时,它和其他元素的化合作用都是强烈的放热反应:



$$2Ca + O_2 \longrightarrow 2CaO \qquad \Delta H = -1270kJ \cdot mol^{-1}$$



$$4Al + 3O_2 \longrightarrow 2Al_2O_3 \qquad \Delta H = -3360kJ \cdot mol^{-1}$$



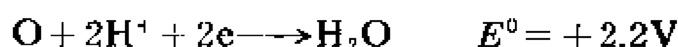
$$Si + O_2 \longrightarrow SiO_2 \qquad \Delta H = -885kJ \cdot mol^{-1}$$



$$4P + 5O_2 \longrightarrow P_4O_{10} \qquad \Delta H = -3020kJ \cdot mol^{-1}$$

氧不易和氮反应，也不和卤素直接反应。

原子态氧可用下法制得：于 130Pa 压力下在氧中放电；在高压下用射频激发氧；以及用波长小于 190nm 的紫外光照射氧皆可。原子态氧是很强的氧化剂：

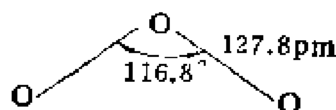


$$O + 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2O \qquad E^0 = +2.2V$$

22.2.3. 臭氧

在氧中进行无声放电可制得臭氧，或在 220K，以铅为阴极、铂为阳极，电解浓的高氯酸水溶液，那时，在阳极就发生水的氧化而制得臭氧。气态臭氧的蓝色比氧的蓝色深，它在 161K 凝结成深蓝色液体，继在 80K 凝结成深紫色固体。奇怪的是，液态臭氧不能和液态氧完全混溶。

微波及电子衍射的研究指出，臭氧分子是角形的，并具有 C_{2v} 对称：



可以把它看成是有 2 个 σ 键和 1 个伸展到 3 个氧原子上的离域 π 轨道。每一个原子都可以大体上看成是取 sp^2 杂化，两端的原子各有两对孤对电子，而中间的原子有一对孤对电子。

臭氧是最强的氧化剂之一。在酸性溶液中：



$$O_3 + 2H^+ + 2e \longrightarrow O_2 + H_2O \qquad E^0 = +2.07V$$

只有氟、原子氧及 F_2O 比它有较高的氧化还原电位。臭氧可使湿润的 S 氧化为 H_2SO_4，可把 Ag(I) 的化合物升高到 +2 氧化态，并把烯属化合物变为臭氧化合物。可以被许多种金属和金属氧化物催化的 $2O_3 \longrightarrow 3O_2$ 反应是放热反应，而且在 470K 以上反应加快。

臭氧是上层大气的重要组成部分，当前对臭氧化学的兴趣的流行，则是和大气污染问题有关。

22.2.4. 硫

硫(占岩石圈的 0.052%)主要以单质、硫化物及硫酸盐存在。

硫有数种同素异形体，在 370K 以下是稳定状态的 α 硫。它的正交晶体由硫原子的 8 员环所组成，在 S 的折皱环中的 S—S键长为 212pm，键角是 105.4°(图 22.2)。这些环上下交错排列在不同层上，堆集成曲轴形状。

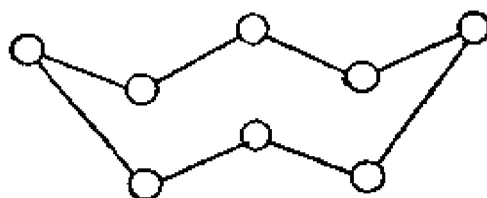
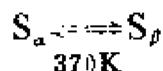


图 22.2. 硫原子组成的 8 员环

在 370～395K 之间，β 硫是稳定的。它的单斜晶体也含有 8 员环，这两种变体(具有一个稳定的范围及一定的转变温度)是熟知的对映性同素异形体的例子：



$$S_\alpha \underset{370K}{\rightleftharpoons} S_\beta$$

从 S_α 到 S_β 转变的同时，放出少量的热(0.4kJ/克原子)，而且体积略有增加。虽然 β 硫具有不同晶形，但它的结构和 α 硫的结构可能差别不太大。

但是，还有第二种单斜晶形 γ 硫，它从某些溶剂中、或从冷却熔硫中成针状结晶析出；在冷却熔硫时，要防止 α 硫的晶核产生。此种硫也含有 8 员环，由 8 员环堆集成的“硬币卷”(sheared-penny rolls')状而在两个方向形成六方密集的排列。

菱形硫或 ρ 硫，也象 α、β、γ 硫一样，它具有那些由小的、共价的分子所构成的固体的典型性质。它的制法是在 273K，把 $Na_2S_2O_3$ 水溶液注入浓 HCl 中，并用甲苯萃取。从甲苯溶液中，固体 S_ρ(或 ρ 硫)可结晶析出。和 S_α 相比，虽然 S_ρ 是亚稳态的，但

转变慢。X射线分析指出，S_ρ 含有折皱的6员环，呈椅状结构(图 22.3)。



图 22.3. 在 ρ 硫中椅状的 S_6 环

普通硫S_α，在388K熔化成浅黄色液体即 S_λ，它具有低粘度，含有 S_8 环，此种结构可以一直保持到 433K。超过此温度即形成螺旋状长链的 μ 硫，直到沸点(717.6K) μ 硫的含量比一直在增加。在 433K 以上，还存在第三种形态的硫 π 硫，它可能是 S_6，是 S_μ 的前身。在 453K 左右，π 硫增加到最大值，在此温度时粘度也最大，液体差不多难以倒出，这可能是由于链间发生了交联。

把 433K 以上的熔硫倒入水中时，就生成弹性硫，其中大部分含 S_μ 的螺旋长链。静置后慢慢变硬，变成 S_μ 和固体 S_α 的混合物。后者虽然是无定形的，但含有 S_8 的组合。

顺磁性硫已经制成(和上边氧比较)。当温度为 770—970K、压力为 130Pa，主要含 S_2 分子的硫蒸汽，通过温度为 77K 的表面时，得到紫色的、顺磁性固体硫，其中可能含 S_2 分子。在 193K 它又恢复为 S_α。

用蒸气密度测定法已经证明，气态硫中含有 S_8、S_6、S_4 及 S_2，其相对含量随温度而定。S_2 也象 O_2 一样，是顺磁性的。

22.2.5. 硒

硒(占地壳的 $9\times10^{-6}\%$)以少量存在于硫化物矿中，特别在 FeS_2 矿中。可从煅烧硫化物矿所产生的烟道灰及硫酸制造中的“铅室泥”，用 KCN 水溶液萃取硒。将提取液过滤，在滤液中加入 HCl，硒即从溶液中以沉淀析出：



$$KCN + Se \longrightarrow KCNSe$$



$$KCNSe + HCl \longrightarrow Se + HCN + KCl$$

硒用以除去玻璃的颜色以及用于光电池中。金属硒的电导在

光照射下，可增加到200倍。此外、硒用于铁-硒光电池。这种光电池经光照射即产生电流。铁-硒光电池广泛用于整流器，因电流从铁流向硒远比从硒向铁容易，故当使用外来交流电时，即可整流。

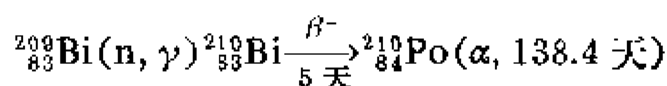
用酸从KCNSe中沉淀出的硒，和用SO_2从H_2SeO_3沉淀出的硒都是红色无定形的。Se溶于CS_2，在545K以下将溶液慢慢蒸发，得到红色的α单斜晶硒。若迅速蒸发，则得到红色的β单斜晶硒。Se_2含有折皱的Se_8环，其中键长为234pm，Se—Se—Se键角为105.5°。把其它类型的硒在470—490K温度下保存一段时间，可得六方晶形的灰色"金属"硒，在室温下，它是稳定的同素异形体。根据目前的证据，认为液态硒只有一种形状。具有分子式Se_nS_{8-n}，并和S_8及Se_8相类似的数种化合物，已经从熔融的硫-硒混合物中分离出来；但从熔融的硫-碲混合物中只分离出一种TeS_7。

22.2.6. 碲

碲（占岩石圈的$2\times10^{-7}\%$）存在于硫化物矿中，特别是硫化铜矿中，它也以银和金的碲化物存在。它的来源是电解精炼铜的阳极泥。以发烟硫酸处理阳极泥并稀释溶液，用锌使碲从稀溶液中沉淀析出。铅中加碲可以改善它的耐热性、耐机械冲击性及耐腐蚀性。稳定的金属态碲为六方形的灰色结晶，电导低，几乎不受光的影响。碲和灰硒组成一系列连续的固体溶液，其中是Se和Te原子无规律地排列而成的链。黑色无定形碲是用SO_2把它从碲酸中沉淀出来的。

22.2.7. 钋

从1898年起就知道这种金属以痕量存在，现在用中子射击^{209}Bi，已经制成以毫克计量的钋-210同位素。



$$^{209}_{83}Bi(n,\gamma)^{210}_{83}Bi\xrightarrow[5天]{\beta^-}{}^{210}_{84}Po(\alpha,138.4天)$$

该同位素实质上是纯粹的 α 发射体，它的比活度高(4.5居里/毫克)使它成为危险物质。人体摄取 ^{210}Po 的最大容许量仅为 4×10^{-12} 克。(对化学工作者而言，宁可使用半衰期为 100 年的 Po209，但它的生产价格贵)。钋-210 是用电化学取代法从被照射的 Bi 中分离出来的。即在 340—350K，用银在 0.5—2MHCl 的溶液中进行取代：$E^0{}_{Po^{4+}/Po}=+0.75V$。元素金、汞、铂及碲必须先用联氨还原除去。在真空中使钋从银的表面升华出来，如不及时分离，升华就更困难，这可能因为有化合物生成。从溶液中制取钋，先使钋成为 PoS 沉淀，然后在 800K 及真空中进行分解，金属钋就升华，留下衰变的硫化铅残渣。把钋和铍紧密混合，就制成有用的弱中子源。

22.3. 硫、硒、碲的氧化态

在 VIB 族中，最普通的氧化态是 −2、+4、+6，可分别以化合物 H_2Se、H_2SeO_3 和 H_2SeO_4 为代表。在 pH=0 的水溶液中，以

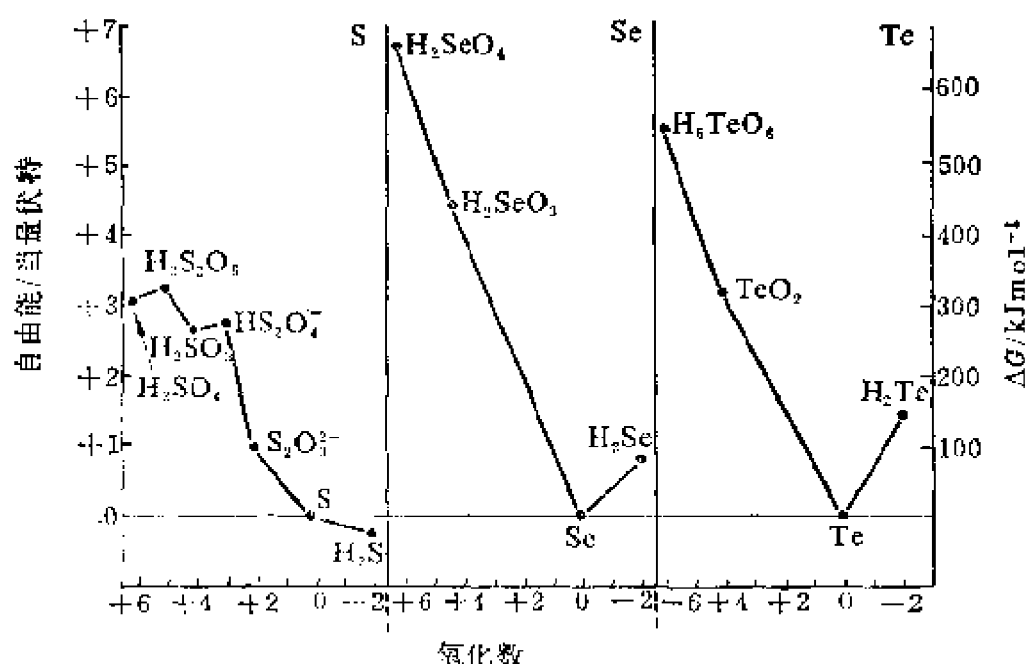


图 22.4. 在 pH=0 时，以单质为基准，硫、硒、碲各种不同氧化态的自由能。

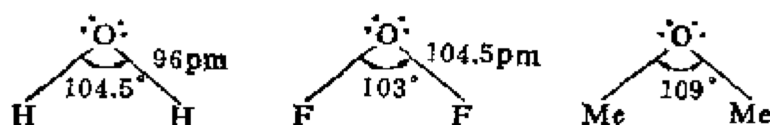
单质为基准，硫、硒、碲的某些氧化态的自由能图解如图 22.4。

要注意的特点是：(i)把 Se^{VI} 和硒的其他较低氧化态相比，可以看出 Se^{VI} 具有极端不稳定性，故在此氧化态的硒具有很强的氧化能力。(ii)这三种元素的 +4 氧化态的化合物对歧化的稳定性。(iii)硒和碲的氢化物的不稳定性。(iv)S^{V} 和 S^{III} 氧化态对歧化的不稳定性。

22.4. 立 体 化 学

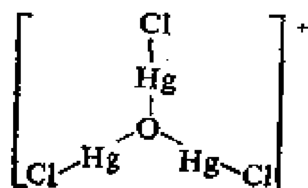
22.4.1. 氧

氧原子具有 $1s^22s^22p_x^22p_y^12p_z^1$ 电子构型，在它所有的化合物中差不多都是形成两个键。它的下面的一个轨道(3s)所处的能级太高，以致要激发一个电子到 3s 轨道是不可能的，因而化合价的增高也是不可能的。绝大多数简单无机共价氧化物以及脂肪族醚，它们的结构好象都是由于它们具有近似的 sp^3 杂化轨道所致。杂化轨道中的两个轨道被孤对电子对所占有。例子是：



在臭氧及芳香醚中，含有三角形的 sp^2 杂化，在中间的氧原子处的角约为 120°。可是，$(SiH_3)_2O$ 分子是直线形的，说明在氧原子上可能存在 sp 杂化。

O^+ 离子和N原子是等电子的。在 H_3O^+ 中它形成三个共价键，这些共价键的排列和氨中的 N—H 键相似，而且基本上是由于 sp^3 杂化，其中有一位置被孤对电子所占有，但在下述离子中



O—Hg—Cl 组几乎是直线形的，而且整个结构大体上是平面的。就氧而言，明确的 4 个共价键的例子是没有的。这方面经常引用的那些例子是冰和碱式硝酸铵。

表 22.3　S、Se、Te 的立体化学

σ电子对	π电子对	孤对电子	杂化	形状	点群	例子
2	2	1	sp^2	V形	C_{2v}	*SO_2
3	3	0	sp^2	三角形	D_{3h}	*SO_3
4	2	0	sp^3	四面体形	C_{2v} Td	SO_2Cl_2, $[SeO_4]^{2-}$
3	1	1	sp^2	三角锥	C_{2v}	$SOCl_2$, $SeOF_2$
2	0	2	sp^3	V形	C_{2v}	H_2S, Cl_2S
4	0	1	sp^3d	畸变四面体形	C_{2v}	$TeCl_4$
6	0	0	sp^3d^2	八面体	O_h	SF_4, SeF_6, $Te(OH)_6$
5	0	1	sp^3d^2	正方锥	C_{4v}	$[MeTeI_4]^-$

* 在 SO_2 及 SO_3 中，也有 π 孤对电子和非定域的化学键。

22.4.2. 硫、硒及碲

硫、硒、碲的立体化学列于表 22.3 中。硫形成的两个化学键和氧的不同，其键角小于四面体的键角 109.5°。除 SO_2 外，当硫和芳香基连接时，这种较小的角度保持不变。例如在 $(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2S$ 中，C—S—C 角是 109°。在 H_2S 内小的键角(92.1°)暗示它是纯 p 轨道，但是原子核的四极偶合常数表明 s 和 d 两者都对成键轨道有贡献。

22.4.3. 钋

数种钋的化合物的晶体结构已经测定。两种晶型的 PoO_2 都具离子晶格。ZnPo 具闪锌矿型结构。PbPo 具有岩盐型结构。在 $PoBr_4$ 中，Po 的配位体 Br 以八面体形和 Po 配位。六氯络钋(IV)酸铵 $(NH_4)_2PoCl_6$ 和 $(NH_4)_2PtCl_6$ 是同晶形的。Po-Cl 的距离是 238pm，暗示它基本上是共价键。

22.5. 卤 化 物

虽然氧和氟的化合物在此处应当作为氧的氟化物来研究，但是所有卤素-氧的化合物将在下一章(25.7)中讨论。

表 22.4 VIB 族元素的卤化物

	O	S	Se	Te	Po
F	F_2O_2, F_2O	S_2F_2, SF_4	SeF_4	TeF_4	
		S_2F_{10}, SF_6	SeF_6	Te_2F_{10}, TeF_6	
Cl	Cl_2O, ClO_2	S_nCl_2, S_2Cl_2	Se_2Cl_2	$TeCl_2$	$PoCl_2$
	Cl_2O_6, Cl_2O_7	SCl_2, SCl_4	$SeCl_4$	$TeCl_4$	$PoCl_4$
Br	Br_2O, BrO_2	S_2Br_2	Se_2Br_2	$TeBr_2$	$PoBr_2$
	BrO_3		$SeBr_4$	$TeBr_4$	$PoBr_4$
I	I_2O_4, I_4O_9			TeI_4	PoI_4
	I_2O_5				

22.5.1. 六卤化物

硫、硒及碲都能与氟直接化合生成六氟化物，其他的六卤化物尚属未知。SF_6 和 SeF_6 都是化学惰性的无色气体。SF_6 无毒性，同时是惰性最大的硫化物，可能也是最不活泼的非离子型氟化物，它不受熔融 KOH 的侵蚀。稍微活泼一些的 SeF_6 在 450K 以上可被 NH_3 还原。TeF_6 也是无色气体，比较更活泼些，遇水就水解：



$$TeF_6 + 6H_2O \longrightarrow 6HF + H_6TeO_6$$

在反应活泼性上的这些差别是由于碲达到其最高共价数的可能性比较大。六氟化物的分子是八面体的，具有 6 个 sp^3d^2 杂化轨道。这些化合物的 *b.p.* 低，这是因为分子的外层是不易极化的 F 原子。

除了 SF_6 外，在直接使硫氟化时，还得到一些 S_2F_{10}。它是液体，*b.p.* 302K，和 SF_6 相似，也不和碱作用，但和 SF_6 不同，它是很毒的。在 570K，S_2F_{10} 与 Cl_2 反应而生成 $ClSF_5$。$ClSF_5$ 是无色

气体，它和 SF_6 及 S_2F_{10} 不同之处是它很快被碱水解。在 S_2F_{10} 中的 S—S 键比普通的单键长 6%，而 S—F 键则较短。

22.5.2. 四卤化物

四氟化硫 SF_4，*b. p.* 233K，可在 200K 将硫直接氟化制成。它的更方便的制法是：在 350K 使二氯化硫和悬浮在乙腈或四甲撑砜中的 NaF 作用，反应需要介质为它提供一些机会使 NaF 电离。



$$3SCl_2 + 4NaF \longrightarrow SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl$$

SF_4 的结构已从它的红外光谱、拉曼光谱以及 ^{19}F 的 n. m. r. 谱推出。在 180K，氟的共振光谱有两个等强度的共振三重峰(图 22.5)。



图 22.5. 在 180K，SF_4 的 ^{19}F n.m.r. 谱中的一对共振三重峰

据此，SF_4 分子必定含有两对磁全同的氟核。这种谱线不可能来自规则的四面体结构(T_d)(a)，也不可能来自三角锥结构(C_{3v})(b)，而和三角双锥体结构(C_{2v})(c)相符合。此结构有一孤对电子占据着赤道位置(图 22.6)。这种结构正是西奇威克-鲍威尔(Sidgwick-Powell)规则所预言的。

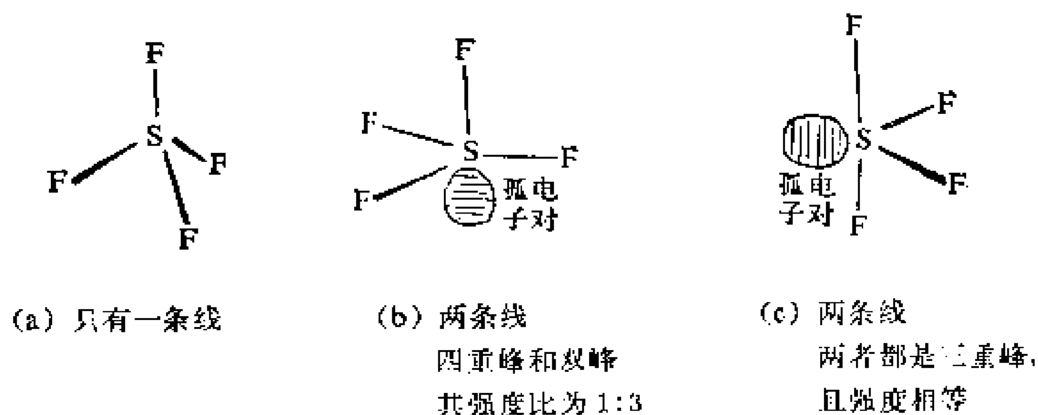
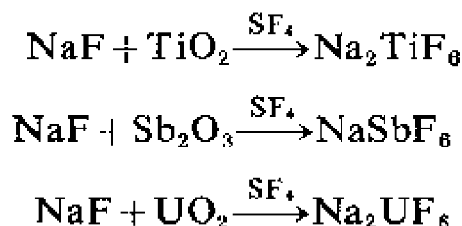


图 22.6. 和n.m.r. 谱相符合的三种假定结构

四氟化硫是有用的氟化剂，它能把碱金属氟化物和金属氧化物的混合物转变成含氟络合物：

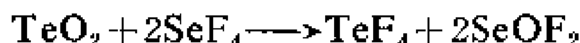


$$NaF + TiO_2 \xrightarrow{SF_4} Na_2TiF_6$$

$$NaF + Sb_2O_3 \xrightarrow{SF_4} NaSbF_6$$

$$NaF + UO_2 \xrightarrow{SF_4} Na_2UF_6$$

四氟化硒制备方便。在 273K 将稀释过的氟通过硒的表面即可。四氟化硒是液体，*b. p.* 379K，它和 NaF、KF、RbF 及 CsF 作用生成含氟络合物 M^ISeF_5。M^ISeF_5 和其他的硒的含卤络合物不同，那些络合物是 $M^I_2SeF_6$。SF_4 和 SeF_4 都能和 BF_3、AsF_5、SbF_5 生成 1:1 的固体加合物。在 350K，使 TeO_2 和 SeF_4 反应，然后蒸发除去多余的试剂及 $SeOF_2$，即可得到纯的结晶状的 TeF_4。



$$TeO_2 + 2SeF_4 \longrightarrow TeF_4 + 2SeOF_2$$

S、Se、Te、Po 的四氯化物是直接氯化制成的。SCl_4 为黄色液体，只在低温下稳定。$SeCl_4$ 是无色结晶固体，于 469K 升华。$TeCl_4$ 是白色吸湿性固体，*m. p.* 497K。熔融的 $TeCl_4$ 是比 BrF_3 更好的导电体，这可能是因为



$$2TeCl_4 \rightleftharpoons TeCl_3^+ + TeCl_5^-$$

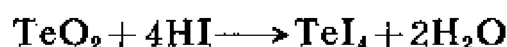
$TeCl_4$ 和 HCl 作用生成 H_2TeCl_6 酸；K_2TeCl_6 盐和 K_2SiF_6、K_2SnCl_6 是同晶型的。$TeCl_6^{2-}$ 离子是正八面体。硒和碲的四氯化物具有和 SF_4 相同的结构，如图 22.6(c)所示。

黄色的 $PoCl_4$ 和 NH_4Cl 化合生成的化合物，其结构经研究证明是 $(NH_4)_2PoCl_6$。已经制成一系列 M_2PoX_6 化合物，其中 M＝NH_4 或 Cs，X＝Cl、Br 或 I。X 射线衍射指出他们的结构彼此相同，并和碲的类似化合物结构相同。

硒、碲、钋都生成四溴化物。$SeBr_4$ 是黄色固体，即使在室温下，

常失去 Br_2 而成 Se_2Br_2，并水解成为 H_2SeO_3 及 HBr 的澄清溶液。当碲和溴作用时，生成桔红色结晶 $TeBr_4$ 及绿色$TeBr_2$。在 470K，钋生成洋红色的 $PoBr_4$。已知的还有橙红色的 $PoBr_2Cl_2$。$PoBr_4$ 的衍射图表明它具有面心立方晶胞，边长 560 pm；图象强度表明晶胞中只含一个 $PoBr_4$ 单元，在此单元中，Po 原子不规则地分布在通常是被 4 个阳离子所占据的那些位置上。Po 原子被 6 个 Br 原子以八面体形包围着，Po—Br 间的距离是 280pm，此距离介于共价八面体的距离(260pm)和理论的离子距离(297pm)之间。

硫和硒都不生成碘化物。Te 和 Po 只生成四碘化物。TeI_4是铁灰色结晶，它既可直接化合生成，也可在水溶液中生成：



$$TeO_2 + 4HI \longrightarrow TeI_4 + 2H_2O$$

PoI_4 是黑色固体。

22.5.3. 二卤化物

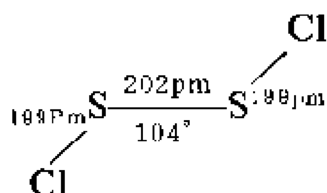
经过最充分鉴定的二卤化物是 SCl_2、$TeCl_2$ 和前已述及的 $TeBr_2$。SCl_2 是红色液体，是在室温下把 S_2Cl_2 用 Cl_2 饱和制成的。$TeCl_2$ 为黑色固体，在 775K，使 CCl_2F_2 作用于碲制成的。SCl_2 中的键角约为 103°，$TeBr_2$ 中的键角约为 98°，这暗示着中心原子的成键轨道有相当的 p 特性。$PoCl_2$ 已经用 SO_2 还原 $PoCl_4$ 制成。

22.5.4. 低级卤化物

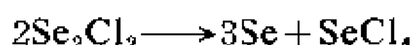
二氟化二硫可由硫与 HgF 和 CaF_2 的混合物加热制成，或将 SO_2 和 S_2Cl_2 的混合物通过热的 KF 亦可制得。有证据表明存在着 $S{=}SF_2$ 和 FS—SF 两种同分异构体。

硫和硒可生成二聚氯化物和二聚溴化物。S_2Cl_2 是琥珀色液体，由干燥的 Cl_2 通过熔硫所生成。它的蒸气略为离解并变成红色。它缓慢水解生成 HCl、S、SO_2 及含氧酸，主要生成 $H_2S_5O_6$。对

其蒸气进行电子衍射，指出它的结构不是平面的，而是和过氧化氢的结构相似(24.1)。



此S—S键显然短于S_8环中的S—S键(208pm)。Se_2Cl_2具有相似的结构。Se_2Cl_2是由Se和$SeCl_4$反应生成的。当温热时，它发生歧化又成为Se及$SeCl_4$:



$$2Se_2Cl_2 \longrightarrow 3Se + SeCl_4$$

Se_2Cl_2是棕色油状液体，它易水解生成H_2SeO_3、Se和HCl。溴化物S_2Br_2及Se_2Br_2都是红色液体，是由单质直接化合的产物。

已经制成的硫的低级氯化物S_xCl_2具有最多为五个S原子的各种链。它是在热的表面上用氢还原S_2Cl_2蒸汽，再将产物通过一个冷表面制成的。

22.6. 氧 化 物

22.6.1. 一氧化物

一氧化二硫S_2O是在420—470K，使S和SO_2的混合物进行放电、或在低压下将某些重金属氧化物和硫蒸气加热制成的。它具有SSO结构，其中S—S是188pm，S—O是146pm，键角SSO是118°。它具有自由基的许多性质，在低压下可以存在数天，并能和Hg、Fe、Cu立即作用。KOH的酒精溶液能把它转变成K_2S、$K_2S_2O_4$及K_2SO_3。

虽然SO及SeO还是未知物，但黑色氧化物TeO是加热于$TeSO_3$得到的。当加热于$PoSO_3$时，也生成黑色氧化物，据信是PoO。

粉状硫和液体 SO_3 剧烈反应，生成蓝绿色固体，此固体在室温下徐徐分解成 S、SO_2 及 SO_3，温热时分解变快。Se 及 Te 也溶于 SO_3 中，生成绿色 $SeSO_3$ 溶液及红色 $TeSO_3$ 溶液。

表 22.5. VIB 族元素的氧化物

S	Se	Te	Po
S_2O			
S_2O_3		TeO	PoO
SO_2	SeO_2	TeO_2	PoO_2
SO_3	SeO_3	TeO_3	
SO_4			

22.6.2. 二氧化物

硫分族的四种元素都生成二氧化物，这些二氧化物在结构上彼此十分不同。SO_2 是角形的(119.5°)，这是由于硫周围是 sp^2 杂化轨道，但也存在少许 d 轨道的贡献，其中一个轨道被孤对电子所占有。

固体 SeO_2 是在空气中燃烧 Se 生成的，它是无色结晶，在 588K 升华，加压下熔成桔红色液体，冷却时红色消失。X射线分析证明它含有大分子链。氧原子交替突伸在链的两对边，并和链的平面成 90°。连接共有氧原子的链，以及连接突出的氧原子的链都具有一些双键的性质。在有机化学上用 SeO_2 氧化醛及酮，把它们所含的—CH_2—CO—氧化成—CO—CO—，而 SeO_2 则被还原成 Se。只有一个—CH_2—基受到影响的这一事实，说明生成了络合物，但它尚未分离出来。

TeO_2 也是由燃烧单质制成的。存在着两种无色的 TeO_2。一种具有金红石型的结构，另一种是板钛矿型结构。两种结构都表明该氧化物主要为离子性。PoO_2 也有两种型态，红色的四方晶体及黄色的面心立方晶体。PoO_2 于 770K，在真空中分解，出乎意

外的是分解留下了金属钋。

SO_2、SeO_2、TeO_2 和水的反应是很有趣的。气态的 SO_2 溶于水，但是不能分离出来 H_2SO_3 酸。液态 SO_2 只能与水有限混溶，但它和苯可完全混溶。SeO_2 与水作用生成酸性水溶液，从水溶液中可析出无色的六方形 H_2SeO_3 结晶。TeO_2 几乎不溶于水，但它不仅溶于碱，且可溶于 H_2SO_4、HCl 及 HNO_3。正交晶形的硝酸羟三氧化二碲$Te_2O_3(OH)NO_3$ 能从硝酸溶液中结晶析出，这表明 TeO_2 具有两性。

22.6.3. 三氧化物

三氧化硫是无色、极易挥发的固体，用催化剂使 O_2 氧化 SO_2 而成。三氧化硫蒸气中含有平面的 D_{3h} 单分子，偶极矩为零，O—S—O 角为 120°，键长为 143pm。它的部分双键性质是由于 d 轨道的贡献所引起的，它的双键性质比 SO_2 中的强。固体 SO_3 以三种型态存在，其中两种具石棉型结构，有 SO_2 基组成的长链。SO_2 基以氧原子相连接，它们可能须有痕量水分才能存在。冰状结构的那种型态是环状三聚物(图 22.7.)。键长指出，环中的氧原子和硫原子连接的键基本上是单键。突出的氧原子和 S 原子则以双键相结合。

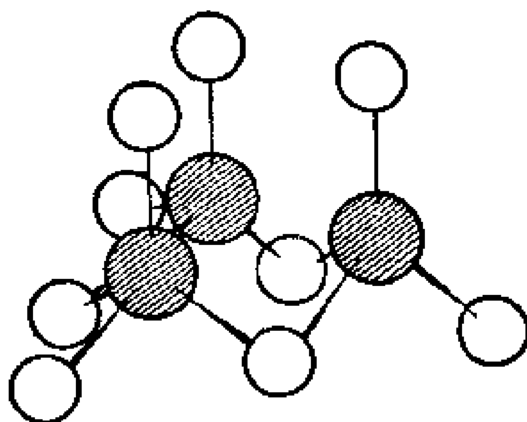


图 22.7. 三氧化硫环状三聚物的形状。

SO_3 溶于液态 SO_2，在这两种氧化物中存在氧原子的交换而不是硫原子的交换，可以设想溶液中存在如下的平衡：



$$SO_2 + SO_3 \rightleftharpoons SO^{2+} + SO_4^{2-} \quad 或 \quad SO_2 + 2SO_3 \rightleftharpoons SO^{2+} + S_2O_7^{2-}$$

虽然比较路易斯酸强度的方法并不完全适用，但显然 SO_3 是最强酸之一。

三氧化硫在工业上由 SO_2 氧化制得（22.7.1.），它是制造硫酸的中间产物，又是洗涤剂工业中的重要磺化剂。

把硒蒸气放在氧中，在 520Pa 压力下放电，即生成三氧化硒，同时还生成许多 SeO_2。SeO_3 是无色、潮解性固体，它是硒酸的酸酐。TeO_3 为桔红色固体，是强热碲酸 H_6TeO_6 生成的。

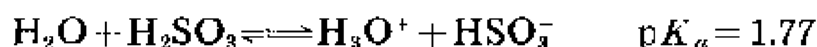
硫是本族中唯一能生成聚过氧化物的元素。当干燥的 SO_2 及 O_2 通过臭氧化器时，即生成实验式为 SO_{3-4} 的白色固体聚合物。这些化合物是从 β-SO_3 中进行过氧桥取代而衍生的。他们都是极强的氧化剂，能把苯胺转变为硝基苯。他们能水解成 H_2SO_5 及 H_2SO_4 的混合物。

22.7. 含 氧 酸

22.7.1. 硫的含氧酸

亚硫酸	H_2SO_3	存于水溶液中及盐中
一缩二亚硫酸	$H_2S_2O_5$	仅存于盐中
连二亚硫酸	$H_2S_2O_4$	仅存于盐中
硫酸	H_2SO_4	*m.p.* 383.6K
焦硫酸	$H_2S_2O_7$	*m.p.* 308K
硫代硫酸	$H_2S_2O_3$	分离出的固体在～195K 稳定
连多硫酸	$H_2S_xO_6$	$(x=2\sim5)$存于水溶液及盐中

亚硫酸不能从 SO_2 的水溶液中分离出来，但它的水溶液的电离相当强：

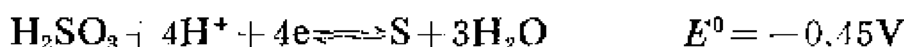


$$H_2O + H_2SO_3 \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^- \qquad pK_a = 1.77$$

标准氧化还原电位是:



$$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O \qquad E^0 = +0.20V$$



$$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S + 3H_2O \qquad E^0 = -0.45V$$

因此，亚硫酸具有较强的还原性，只有还原性十分强的还原剂才能把它还原成硫。此二元酸生成两类盐。亚硫酸氢盐M^IHSO_3，它在加热时生成$M_2^IS_2O_5$型的一缩二亚硫酸盐:



$$2NaHSO_3 \longrightarrow Na_2S_2O_5(\text{所谓的焦亚硫酸钠}) + H_2O$$

所有这些化合物都是还原剂。

在盐中的亚硫酸根离子为具有C_{3v}对称的三角锥形，S—O的距离(139pm)比在SO_2或$SOCl_2$中的S—O键略短。

连二亚硫酸盐由酸式亚硫酸盐还原而成，一般用锌还原。它也可以在无氧条件下，把钠汞齐或钾汞齐和干燥的SO_2一齐振荡而成。这些盐可将硝基化合物还原成胺。$Na_2S_2O_4$的水溶液用以还原并溶解还原染料，例如靛蓝。X射线分析指出，在连二亚硫酸钠中的$S_2O_4^{2-}$离子是由两个SO_2^-基团组成的，这两个基团以很长的S—S链(239pm)相连接。

在工业上，硫酸是硫的最重要的酸，它是采取催化氧化法用空气把SO_2氧化成SO_3而制成的。在接触法中，反应在催化剂表面进行。例如在V_2O_5上或在其他特种氧化物混合物的表面上进行。以前在铅室法中则用氮的氧化物作催化剂。将在接触法中制成的SO_3溶于硫酸，然后根据需要进行稀释。在铅室法中，从亚硫酸和二氧化氮可能生成亚硝基硫酸，亚硝基硫酸被水解即生成硫酸:



$$2NOHSO_4 + H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + NO_2 + NO$$



$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

硫酸虽然是强酸，但是除了极稀的溶液外，其二级电离是微弱

的。无水硫酸中含 HSO_3^+ 离子，它是活泼的磺化剂。X射线衍射数据证明 SO_4^{2-} 离子差不多是四面体形，其数据表明它所含的键具有相当的双键性质。在晶体结构中，SO_4^{2-} 离子常带有"阴离子水"，例如 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 及 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$。在某些络合物中，SO_4 基团以共价键和中心离子相结合，例如在 $[(NH_3)_5Co(SO_4)]^+$ 中，SO_4 基以单键和钴相结合；在 $[(NH_3)_4Pt(SO_4)]^{2+}$ 中，SO_4 基以两个共价键与铂相结合。

一缩二硫酸(焦硫酸) $H_2S_2O_7$ 是 SO_3 溶于 H_2SO_4 生成的，它是一种极好的磺化剂。一缩二硫酸钠(焦硫酸钠) $Na_2S_2O_7$ 可强热硫酸氢钠制得：



$$2NaHSO_4 \longrightarrow H_2O + Na_2S_2O_7$$

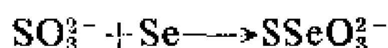
此盐在水中水解生成 HSO_4^- 离子。已经证明在化合物 $(NO_2)_2S_3O_{10}$ 中存在较高级的同多酸硫酸盐。

极不稳定的无水硫代硫酸，已经在 195K，使 H_2S 和 SO_3 作用制成。它可以单独存在，或存在溶液中，例如存于氟利昂中。在 195K，无水硫代硫酸也可使 H_2S 作用于氯磺酸 (HSO_3Cl) 来制备。将碱金属亚硫酸盐的水溶液与硫共沸，可制成硫代硫酸盐：



$$SO_3^{2-} + S \longrightarrow S_2O_3^{2-}$$

硒也可以溶于亚硫酸盐的溶液，生成硒代硫酸盐：



$$SO_3^{2-} + Se \longrightarrow SSeO_3^{2-}$$

硫代硫酸盐可由多种元素和基团反应制成；有些硫代硫酸盐相当稳定，并能溶于水；而重金属的硫代硫酸盐则较难溶解也较不稳定。$S_2O_3^{2-}$ 离子的结构类似 SO_4^{2-} (图 22.8)。

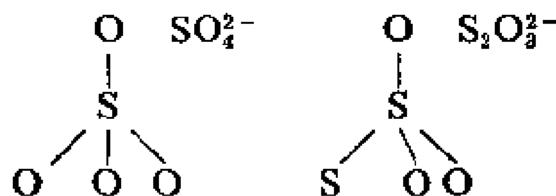


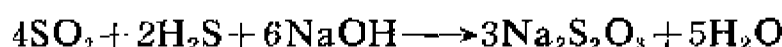
图 22.8. $S_2O_3^{2-}$ 和 SO_4^{2-} 离子间的相似结构

用 ^{35}S 同非放射性的 Na_2SO_3 共沸所生成的 $Na_2S_2O_3$，当酸化时，产生放射性硫沉淀，而 SO_3^{2-} 溶液中则无放射性硫。



$$^{35}S + ^{32}SO_3^{2-} \xrightarrow{\text{沸}} {}^{35}S^{32}SO_3^{2-} \xrightarrow{\text{酸化}} {}^{35}S + ^{32}SO_3^{2-}$$

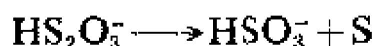
由此可知在两个硫原子之间没有交换。因此它们在分子中不是等同的。当用 $H_2{}^{35}S$ 进行下列反应：



$$4SO_2 + 2H_2S + 6NaOH \longrightarrow 3Na_2S_2O_3 + 5H_2O$$

在酸化所生成的盐时，也得到相似的证明。所有 $S_2O_3^{2-}$ 离子的中心 S 原子都来自 SO_2，但配位体的 S 原子部分来自 SO_2，部分来自 H_2S。

在硫代硫酸盐的溶液中加入酸，除非 pH 达到 4.6，否则不致引起分解。由此产生的 $HS_2O_3^-$ 离子，远不及 $S_2O_3^{2-}$ 稳定，它将迅速分解：



$$HS_2O_3^- \longrightarrow HSO_3^- + S$$

故硫代硫酸盐只能以中性盐存在。

当亚硫酸溶液被粉末状 MnO_2 氧化时，溶液中即有连二硫酸出现。该溶液中除连二硫酸外，所有含硫的阴离子都可被氧化钡沉淀；而且当用 H_2SO_4 将过剩的 Ba^{2+} 离子沉淀析出时，只有 $H_2S_2O_6$ 留在溶液中。虽然电导测定表明 $H_2S_2O_6$ 是二元酸，但其酸式盐则属未知。连二硫酸盐皆溶于水，但和较高的连硫酸盐不同，它们不能被亚硫酸盐及硫化物所分解。

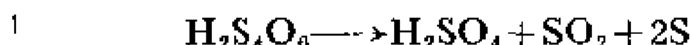
连三硫酸钾 $K_2S_3O_6$，是将 SO_2 通入 $K_2S_2O_3$ 的溶液中制成的。静置后，$K_2S_3O_6$ 结晶析出，溶液中留下和它同时生成的 $K_2S_4O_6$ 及 $K_2S_5O_6$。当 $K_2S_3O_6$ 的水溶液酸化时，即发生分解：



$$H_2S_3O_6 \longrightarrow H_2SO_4 + SO_2 + S$$

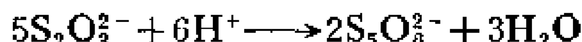
连四硫酸钠 $Na_2S_4O_6$ 是用碘氧化 $Na_2S_2O_3$ 制成的。虽然此盐以及其他连四硫酸盐可以固体状态分离出来，但它们都是对热

不稳定的。把稀 H_2SO_4 加入 PbS_4O_6 溶液中，即生成连四硫酸的水溶液。将 $H_2S_4O_6$ 溶液进行浓缩的尝试，最后都引起分解：



$$H_2S_4O_6 \longrightarrow H_2SO_4 + SO_2 + 2S$$

连五硫酸钠 $Na_2S_5O_6$ 是在 263K 和 As_4O_6 存在下用很稀的盐酸处理 $Na_2S_2O_3$ 浓溶液制成的：



$$5S_2O_3^{2-} + 6H^+ \longrightarrow 2S_5O_6^{2-} + 3H_2O$$

放置以后，$Na_2S_5O_6$ 结晶即从溶液中析出。在相当浓的水溶液中，连五硫酸本身是稳定的，但进行浓缩时最后都被分解：



$$H_2S_5O_6 \longrightarrow H_2SO_4 + SO_2 + 3S$$

X 射线衍射证明连二硫酸根离子中含有两个顶点相连的三角锥体(图 22.9)。连三硫酸根离子中，第三个 S 原子位于另外两个 S 原子之间，它的 S—S—S 角是 103°。在连四硫酸根离子及连五硫酸根离子中，所增加的 S 原子，彼此之间以锯齿状的链相连接。

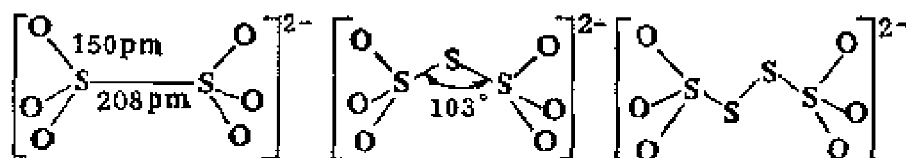


图 22.9. 连二硫酸根离子、连三硫酸根离子和连四硫酸根离子的结构。

22.7.2. 硒的含氧酸

和硫相比，硒只生成两种含氧酸：

亚硒酸 H_2SeO_3，无色固体。

硒酸 H_2SeO_4，无色固体。*m.p.* 332K。

当把 SeO_2 的溶液蒸发时，亚硒酸 H_2SeO_3 成六方棱柱体析出。亚硒酸溶液的拉曼光谱证明它的离解作用很弱。有亚硒酸正盐及各种酸式亚硒酸盐。这些盐的溶液强烈电离，还有亚硒酸的各种超酸盐，例如 $KH_3(SeO_3)_2$。亚硒酸能和钒酸、钼酸、铀酸生成杂多酸。

将亚硒酸和30%H_2O_2一起回流时，亚硒酸可变成硒酸H_2SeO_4。在真空中干燥，可得到97.4%H_2SeO_4溶液。冷却，纯酸即结晶析出。硒酸在下列几方面和硫酸相似：(i)强烈电离；(ii)生成同硫酸盐同晶型的各种硒酸盐。(iii)生成亚硝基硒酸(NO)$HSeO_4$。硒酸和硫酸不同之点是：当加热到470K以上即失去氧，并能把氯化物氧化成氯。



$$SeO_4^{2-}+4H^++2e\longrightarrow H_2SeO_3+H_2O\quad E^0=+1.15V$$



比较 $SO_4^{2-}+4H^++2e\longrightarrow H_2SO_3+H_2O\quad E^0=+0.17V$

22.7.3. 碲的含氧酸

亚碲酸尚未制得。二氧化碲不溶于水。但亚碲酸盐可以从TeO_2的碱金属氢氧化物的溶液中结晶析出。

碲酸H_6TeO_6为无色结晶，其制法是：把碲溶于王水、加入氯酸盐，在真空中蒸发，以硝酸沉淀，最后用水重结晶。碲酸是二元弱酸，能生成$NaTeO(OH)_5$盐及$Na_2TeO_2(OH)_4$盐。虽然碲酸被想象为H_2TeO_4的二水合物，但在其结晶中是略为畸变的八面体结构，此结构和$Te(OH)_6$相符。醇盐$Te(OMe)_6$的制成，进一步暗示它的分子式是$Te(OH)_6$。

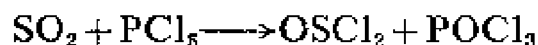
22.7.4. 含氧酸的卤素衍生物

22.7.4.1. 硫

硫的主要卤氧化物列表于下(见281页)：

其它的卤氧化物如SOF_4、SO_3F_2、$FOSF_5$、$S_2O_5F_2$都是已知的。

二氯氧化硫(氯化亚硫酰)$SOCl_2$是SO_2作用于PCl_5制成的。



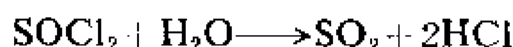
$$SO_2+PCl_5\longrightarrow OSCl_2+POCl_3$$

将以上混合物分馏即可得到无色液体的氯化亚硫酰。它的分子是三角锥形，这种形状是S原子周围的sp^3杂化轨道所致，其中一个轨道为孤对电子所占有。

二氟氧化硫(氟化亚硫酰)SOF_2为无色气体，在室温下它不侵

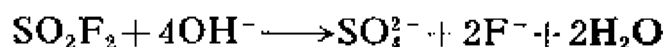
	m.p./K	b.p./K	S—X/pm	S—O/pm
二卤氧化硫(卤化亚硫酰)				
SOF_2	163	229	158.5	141.2
$SOCl_2$	172	347	207	145
$SOBr_2$(红)	223	413 (7Pa)	227	(145)
二卤二氧化硫(卤化硫酰)				
SO_2F_2	153	218	153	140.5
SO_2Cl_2	219	204	199	143
SO_2FCl	148	280		
SO_2FBr	187	314		

蚀玻璃或汞。它是由 SbF_3 作用于 $SOCl_2$ 制成的。红色液体的 $SOBr_2$ 是用 HBr 处理 $SOCl_2$ 制成的。SOF_2 微溶于水，在水中慢慢水解。$SOCl_2$ 在水中强烈水解:



$$SOCl_2 + H_2O \longrightarrow SO_2 + 2HCl$$

当 SO_2 和 Cl_2 交替地在樟脑上通过时，它们即化合成二氯二氧化硫(氯化硫酰)SO_2Cl_2。将反应产物蒸馏即可得到该化合物。$SOCl_2$ 是液体，在水中水解相当慢。它的分子是畸变的四面体形(图 22.11)。二氟二氧化硫(氟化硫酰)SO_2F_2 是由 SO_2 及 F_2 的混合物加热制得。它是一种不活泼的气体,不和水作用,但可被热碱分解:



$$SO_2F_2 + 4OH^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 2F^- + 2H_2O$$

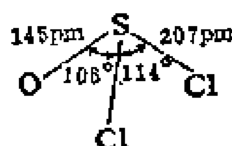


图 22.10. 氯化亚硫酰的结构。

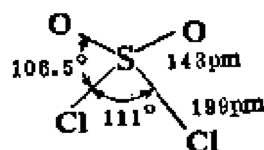
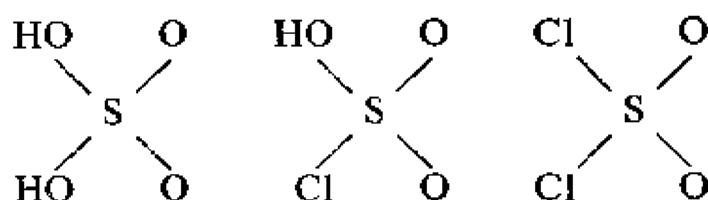


图 22.11. 氯化硫酰的结构

重要的含卤酸是:

		m.p./K	*b.p.*/K
氯磺酸	$ClSO_3H$	193	428
氟磺酸	FSO_3H	184	436

把干燥的 HCl 通入含有 SO_3 的发烟硫酸中，即生成氯磺酸 $ClSO_3H$。它和 H_2SO_4 及 SO_2Cl_2 的关系如下所示；所有这些化合物都具有四面体的配位:

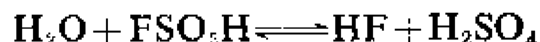


氯磺酸被水强烈水解:



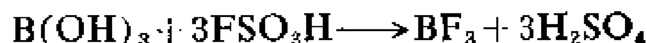
$$(HO)SO_2Cl + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HCl$$

氟磺酸 $(HO)SO_2F$，是发烟 H_2SO_4 和 CaF_2 共蒸馏制成。它是无色液体。当它过量时与水建立下列平衡:



$$H_2O + FSO_3H \rightleftharpoons HF + H_2SO_4$$

氟磺酸在无机及有机化学中用作氟化剂，例如:



$$B(OH)_3 + 3FSO_3H \longrightarrow BF_3 + 3H_2SO_4$$

22.7.4.2. 硒

亚硒酰(SeO^{2+})的化合物中含有 Se^{IV}，因而是和 H_2SeO_3 相对应的。

	m.p./K	*b.p.*/K
$SeOF_2$	288	398
$SeOCl_2$	284	450
$SeOBr_2$	315	490/95kPa(分解)
SeO_2F_2	173	265

$SeOCl_2$ 是将 SeO_2 及 $SeCl_4$ 置于封闭的管子中加热制成。把它通过 AgF，即变成 $SeOF_2$；把它和 NaBr 共蒸馏即变成 $SeOBr_2$。

H_2SeO_4 的硒酰基(SeO_2^{2+})衍生物包括 SeO_2F_2。SeO_2F_2 为易水解的气体，加热 $BaSO_4$ 和 $FSeO_3H$ 即可制得。$FSeO_3H$ 本身由 HF 和 SeO_3 作用制得。

22.7.5. 碲和钋的氧基盐

碲和钋是 VIB 族仅有的具备足够金属性，能形成氧基盐的元素。当 TeO_2 和浓 H_2SO_4 共热时，得到白色结晶的氧基硫酸盐(oxide sulphate)$Te_2O_3SO_4$。钋的对应化合物是从 $PoCl_4$ 的 0.02～0.025N H_2SO_4 溶液中结晶析出的；但用较浓的 H_2SO_4 则得到 $Po(SO_4)_2$ 的无色水合物。该化合物放置后、或加热即失去水分，先变为粉红色、最后变为紫色。此紫色无水盐直到 670K 仍可保持稳定。

碲溶于 8M HNO_3，生成斜方晶形的 $2TeO_2 \cdot 2HNO_3$。此化合物在 460K 降解成为二氧化物。四氧化二氮加合物 $Po(NO_3)_4 \cdot N_2O_4$ 分解就生成 $Po(NO_3)_4$，但是即使在真空中，这种物质也将进一步分解成另一物质，可能是未知物 $PoO(NO_3)_2$的衍生物。

进修读物

E. A. V. Ebsworth, J. A. Connor and J. J. Turner, The Chemistry of oxygen, Pergamon, Oxford, 1975.

M. Schmidt W. Siebert and K. W. Bagnall, The chemistry of sulphur, selenium, tellurium and polonium, Pergamon, Oxford, 1975.

E. Nickless (Ed.), Inorganic Sulphur Chemistry, Elsevier, Amsterdam, 1968.

K. W. Bagnall, The chemistry of selenium, tellurium and polonium, Elsevier, Amsterdam, 1966.

W. C. Cooper (Ed.), Tellurium, Van Nostrand, New York, 1971.

K. C. Mills, Thermodynamic data for inorganic sulphides, selenides and tellurides, Butterworths, London, 1974;

Sulphur research trends, ACS Advances in Chemistry No. 110, 1972.

A. A. Kudryavtsev, The chemistry and technology of selenium and tellurium, Collet, London, 1974.

M. J. McEwan and L. F. Phillips, Chemistry of the atmosphere, Arnold, London, 1975.

第二十三章　氧　化　物

23.1. 引　　言

在已知元素中只有较轻的惰性气体没有氧化物。

本章我们只讨论正常的氧化物，即单个氧原子或氧离子仅与另一元素的原子或离子直接结合的那些氧化物。此外，还有过氧化物和超氧化物，其中氧原子是成对结合的。在过氧化氢分子中(24.1)，氧原子是以H—O—O—H单键互相连接。在离子型的过氧化物例如Na_2O_2晶格中，它们表现为O_2^{2-}离子；在超氧化物例如KO_2中，它们表现为O_2^-离子。

正常的氧化物，根据它们在水中的行为，大致可分为三类：(1)碱性氧化物，它们总是金属离子型的氧化物，当溶于水时，得到碱性溶液。(2)酸性氧化物，基本上是共价化合物，粗略地讲，它们是可溶的非金属氧化物和高价过渡金属氧化物，它们的水溶液显酸性。(3)中性氧化物，包括水和较不溶于水的CO和N_2O。

代表性的碱性氧化物和酸性氧化物在周期表中的分布情况如表23.1中所示。在分界线附近的氧化物一般是两性的，它们根据不同条件呈碱性或酸性。

氧，由于它的电负性大，容易形成离子型化合物，大多数金属氧化物具有简单离子型结构。但有些金属氧化物，当金属(例如过渡金属)具有高的电荷数且相应地有较大的电负性时，却显出相当的共价性。通过锰，能很好说明电荷的影响，例如一氧化锰(MnO)是具有岩盐型晶格的离子型固体，而七氧化二锰(Mn_2O_7)则是一种共价型液体。

非金属氧化物包括挥发性单分子(例如CO_2、N_2O、SO_2)到不挥发性的大分子(例如B_2O_3、SiO_2)。在这两者之间还有许多氧化物，由于缔合作用它们的挥发性比预料的要小些。(例如H_2O、SO_3、P_2O_5)。

把氧化物按酸性氧化物和碱性氧化物来分类是不严格的。通常，非金属的分子氧化物是酸性的，它们许多是酸酐，过渡金属的高价氧化物也是这样(例如CrO_3、Mn_2O_7)。有些中性氧化物例如H_2O、CO和N_2O是例外。多少有点共价性的CuO不显酸性，类似的PbO则是弱碱性。虽然离子型金属氧化物通常是碱性，而ZnO和Al_2O_3则是两性的。

表 23.1 氧化物在周期表中的分布情况

非过渡元素

碱性				酸性		
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5		F_2O
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_3	SeO_2	Br_2O
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO	Sb_2O_3	TeO_2	I_2O_5
Cs_2O	BaO	Tl_2O	PbO	Bi_2O_3	PoO_2	

过渡元素和ⅠB族、ⅡB族

碱性				酸性				碱性		
Sc_2O_3	TiO_2、	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7	Fe_2O_3	CoO	NiO	Cu_2O	ZnO	
Y_2O_3	ZrO_2	Nb_2O_5	MoO_3	Tc_2O_7	RuO_4	Rh_2O_3	PdO	Ag_2O	CdO	
Ln_2O_3*	HfO_2	Ta_2O_5	WO_3	Re_2O_7	OsO_4	IrO_2	PtO	Au_2O	HgO	Ac_2O_3

* Ln＝镧系原子

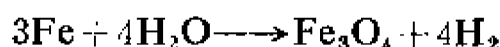
23.2. 制 备 方 法

许多正常的氧化物是把单质在空气或氧中燃烧得到的。不但非金属硼、碳、硫和磷的氧化物确实能这样制得，而且挥发性金属

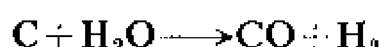
锌、镉、铟和铊、粉细的过渡金属钴和铁、以及贵金属锇、钌和铑的氧化物也都能用此法制取。有些元素，当限制供氧量时，则生成较低价的氧化物（例如，生成 P_4O_6 而不是 P_4O_{10}）。

用碳或氢还原较高价的氧化物并已制得较低价的氧化物。（例如，用氢还原 MnO_2 成 MnO，还原 V_2O_5 成 V_2O_3）。

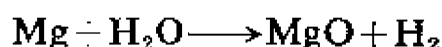
少数单质在红热状态下可被水蒸气氧化：



$$3Fe+4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4+4H_2$$



$$C+H_2O \longrightarrow CO+H_2$$



$$Mg+H_2O \longrightarrow MgO+H_2$$

在上述最后一个反应中，镁燃烧发出耀眼的光亮。

在通常的制备与大量生产中，常使金属氢氧化物、碳酸盐或者硝酸盐加热分解而制得金属氧化物：



$$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO+H_2O$$



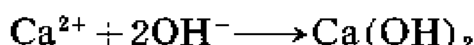
$$CaCO_3 \longrightarrow CaO+CO_2$$



$$2Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2PbO+4NO_2+O_2$$

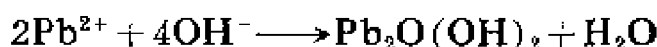
某些氢氧化物沉淀很容易转化成氧化物，氢氧化铊（$Tl(OH)_3$）即使在沸水里也可转化成氧化铊（Tl_2O_3），但是其它氢氧化物，例如由氢氧化铜（$Cu(OH)_2$）可转变为水合黑色氧化物，但 $Cu(OH)_2$ 不能完全脱水，否则就要生成非化学计量的氧化物。氢氧化金（III）（$Au(OH)_3$）在 P_2O_5 干燥剂上长久放置后只能变成 AuO(OH)。

氢氧化物沉淀通常是由碱与可溶性盐作用得到的：



$$Ca^{2+}+2OH^- \longrightarrow Ca(OH)_2$$

有时形成了复杂的水合氧化物：



$$2Pb^{2+}+4OH^- \longrightarrow Pb_2O(OH)_2+H_2O$$

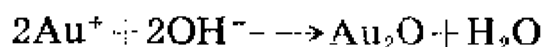


$$H_2PtCl_6+6OH^- \longrightarrow H_2Pt(OH)_6+6Cl^-$$

但是在其它情况下得到的是氧化物：



$$Hg^{2+}+2OH^- \longrightarrow HgO+H_2O$$



$$2Au^+ + 2OH^- \longrightarrow Au_2O + H_2O$$

其它氧化剂，特别是硝酸和氮的氧化物，能够使一些单质变成氧化物。例如硝酸能把硫氧化成 SO_2 和 SO_3 并把锗和锡分别氧化成 GeO_2 和 SnO_2。

要制备纯的、精确化学计量的、单相的氧化物往往是困难的，有时是办不到的。FeO 和 MnO_2 就是其例，前者往往是金属不足，后者往往是氧不足。(36.8, 35.5)。

23.3. 氧化物的结构

23.3.1. 具有明显离子性的金属氧化物

23.3.1.1. MO 型

MO 型的金属氧化物一般具有简单的结构，根据离子大小的比率，O^{2-} 离子和 M^{2+} 离子可以 4:4 或者 6:6 配位排列。在 BeO 中，只有四个 O^{2-} 离子(140pm)围绕着 Be^{2+} 离子(31pm)；但大多数 MO 型离子氧化物，其中 M^{2+} 离子在 50～100pm 之间者，则具有 6:6 配位和岩盐型晶格。例如 MgO、CaO、SrO、BaO、CdO、VO、MnO 和 CoO；可是 NiO 的晶格略畸变而成为菱形结构。IA 族金属的正常氧化物是 M_2O 型的离子氧化物。它们由于是 4:8 配位，故具有反式萤石型晶格，这个结构所以这样命名，是因为其中阴离子和阳离子的位置恰和在 CaF_2 中的位置互相颠倒。(图 7.19)

23.3.1.2. MO_2 型

实验式为 MO_2 的主要离子型氧化物有两种。一种，金属离子较大，(Th^{4+}, 95pm; Ce^{4+}, 101pm; U^{4+}, 89pm)，晶体是由萤石型晶胞所组成，具有 8:4 配位。另一种，金属离子较小(Sn^{4+}, 71pm; Ti^{4+}, 68pm)其结构是以金红石型晶格为基础，具有 6:3 配位。此外具有这个结构的还有 VO_2、RuO_2、PbO_2 和 TeO_2。在 MoO_2 和

WO_2 中其金红石型晶格则略有畸变。

23.3.1.3. MO_3 型

结构最简单的 MO_3 型氧化物是氧化铼 ReO_3(图 7.23)。WO_3 与 ReO_3 结构相似，但略有畸变。

23.3.1.4. M_2O_3 型

M_2O_3 型离子氧化物的常见晶格有刚玉(α-Al_2O_3)以及A型和C型的镧系倍半氧化物的晶格。在刚玉晶格中 Al^{3+} 和 O^{2-} 离子的位置如图 23.1 中所示。A-型镧系倍半氧化物，如 La_2O_3 即为一例，它具有六方形晶格和不常见的配位。每个 La^{3+} 离子在最邻近它的地方，有四个 O^{2-} 距离 La^{3+} 242pm，三个 O^{2-} 离 La^{3+} 269pm。

C 型的氧化物(图 23.2)例如 Sc_2O_3，它具有 6:4 配位，为对称性较简单的立方晶格。

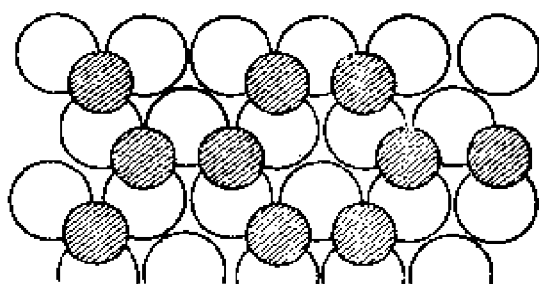


图 23.1. 在 α-Al_2O_3 里，Al^{3+} 离子的位置，(有阴影的)与六方形紧密排列的 O^{2-} 离子(无阴影的)的位置对比。

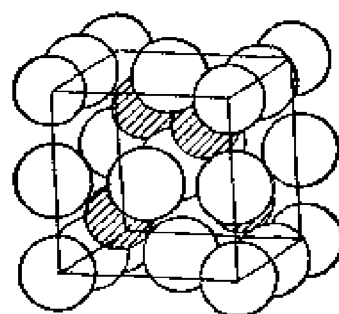


图 23.2. C型镧系氧化物

23.3.1.5. M_3O_4 型

在实验式组成为M_3O_4的氧化物里，金属看来必定带有两种电荷。结果，这类化合物常常好象复杂的氧化物(见下文)。与$ZnSb_2O_4$同晶型的铅丹(Pb_3O_4)具有复杂的结构。$Pb^{IV}O_6$ 的八面体晶格共用对边而形成链。这些链由 Pb^{II} 原子连接起来，每个 Pb^{II} 同它最

近的氧形成三个键，这三个键呈三角锥形排列。

23.3.2. 共价性较强的金属氧化物

在这些氧化物里，环绕金属原子的键的数目比只从原子大小考虑所应有的键的数目要少，而且它们的排列方式经常和金属络合物中的键相同。

银(I)和铜(I)的氧化物在结构上相似(图 38.8)，其 M—O 键在同一条直线上，并且是 2:4 配位。但是在 PdO 和 PtO 中，一个四方晶体的晶胞里，每个金属原子有四个共平面的键；而每个氧原子则有四个成四面体型的键①(图 37.9)。

当氧化物中出现层状晶格时，金属—氧键主要表现共价性。氧化物 SnO 和 PbO 具有层状晶格。每个金属原子连接四个氧原子，这四个氧原子在金属原子的一边排列成正方形。(图 23.3)。

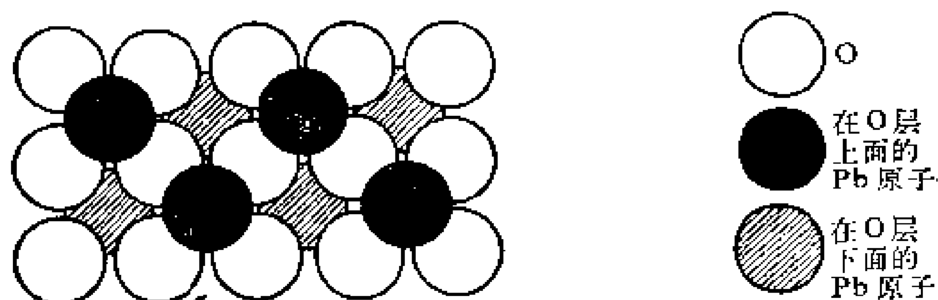


图 23.3. PbO 的层状晶格(表示平面和深度)

钼(VI)的氧化物，MoO_3，也具有层状结构；在它的 MoO_6 八面体里，彼此间共用两条棱边和两个角。

23.3.3. 复杂氧化物

有些复杂氧化物具有复杂离子(例如CO_3^{2-}和NO_3^-)，另外一些则没有。在这里只讨论后面一种。它们分成两个主要类型。第一种，其晶体结构与那些简单化合物的结构相同，但是，在它们中间存在

① 参阅：A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry. 4th. ed. P. 446 图 12.4 (b) ——译者注

着金属离子不规则的取代。例如 Li_2TiO_3 为不规则的岩盐型结构，其中金属离子位置的三分之二被 Li 占据，三分之一被 Ti 占据。$FeSbO_4$ 的晶格是不规则的金红石型结构。

在第二种类型中，其结构和简单化合物的不同。在这些结构中有三种是重要的。它们分别是：钛钙矿($CaTiO_3$)；钛铁矿($FeTiO_3$)和尖晶石($FeAl_2O_4$)。在钛钙矿里，大的 Ca^{2+} 离子和 O^{2-} 离子形成密堆集结构，而较小的 Ti^{4+} 离子则均匀地排列在一些空隙上(图 7.27)。具有钛钙矿型结构的其它复杂氧化物为 $SrTiO_3$，$CaZrO_3$ 和 $LaAlO_3$。

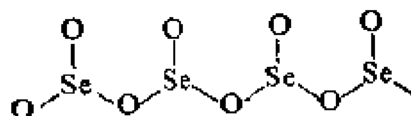
在钛铁矿里，氧离子 O^{2-} 呈六方密堆集，而 Fe^{2+} 和 Ti^{4+} 离子分别占据八面体空穴的三分之一。化合物如 $MnTiO_3$，$CoTiO_3$ 和 $NiTiO_3$ 也具有钛铁矿型结构，但把它们叫做钛酸盐是不恰当的。钛铁矿与 α-Fe_2O_3 是同晶型的，后者具有刚玉型结构。钛铁矿不同于 α-Fe_2O_3 之处仅在于它以 Ti^{4+} 离子和 Fe^{2+} 离子交替存在于晶格中，代替了相同金属的离子，即 Fe^{3+}。

在尖晶石里，它的排列更复杂一些(见图 7.28)。其中 O^{2-} 离子排列成立方密堆集，M^{2+} 离子占有一些四面体的空隙，M^{3+} 离子占有一些八面体的空隙。具有这样结构的化合物包括 $CoAl_2O_4$ 和 $MnAl_2O_4$；它们也是 M^{2+} 离子占有着被四面体配位的位置，而 M^{3+} 离子占有着被八面体配位的位置。但还有一种更为复杂的尖晶石类型结构，其中部分金属离子杂乱地排列着，例如 $Fe(MgFe)O_4$ 和 $Fe(TiFe)O_4$。这个化学式所以这样写，是因为一半铁离子对称地排列在被八面体配位的位置上，而另一半铁离子则同第二种金属离子无规则地排列在被四面体配位的位置上。

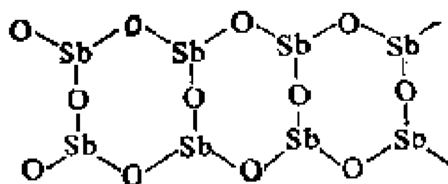
23.3.4. 具有链状结构的氧化物

一些 B 族元素形成具有链状结构的氧化物，这种氧化物从价键性质来看，可以看成是无限三维金属氧化物和分子型的非金属

氧化物的中间体。例如 SeO_2,



和锑华,它是 Sb_2O_3 的一种形式。



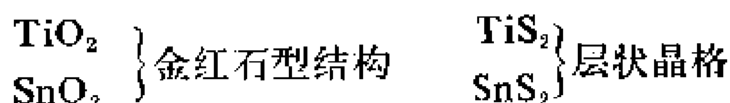
其中;Sb 原子形成三角锥结构的键,键角约为 90°。

23.3.5. 含有单个分子的固体氧化物

非金属的共价氧化物形成的固体中存在着单个分子。这些单个分子有时以简单的单分子存在, 例如 CO_2 和 SO_2; 有时是二聚体或者三聚体。二聚体包括 P_4O_6 和 As_4O_6。三氧化硫的一种形态是三聚体(图 22.7)。

23.4. 氧化物和硫化物的比较

氧化物通常比相应的硫化物具有更多的离子性。氧的电负性是 3.50, 而硫的电负性只有 2.44。因此低电负性的元素同氧形成显著的离子键, 但是同硫就未必能形成。比较氧化物和硫化物的结构时,就清楚地显示出这个差别。真正的离子型硫化物只有 IA 族和 IIA 族金属以及少数过渡金属硫化物例如 MnS。任何一种真正离子型的 M_2S_3 硫化物的存在是可疑的,虽然由于 Al_2S_3 的迅速水解, 使人认为它可能是真正离子型的硫化物。离子型的 MS_2 硫化物还不知道。S^{2-} 离子显然太容易被极化, 以致它不能在小的四价阳离子附近存在,而大部分固体二硫化物则具有层状晶格,这种结构型态在氧化物中是很少见的:



TiO_2, SnO_2 } 金红石型结构　　TiS_2, SnS_2 } 层状晶格

FeS_2 的两种形态，黄铁矿和白铁矿都含有共价结合的 S_2 单元，它们都不是离子型的。

23.5. 氧化物的热化学

已知氧分子转变成氧离子的过程是强烈的吸热反应 [ΔH_f^0 $O^{2-}_{(g)}=924kJ\cdot mol^{-1}$]。同样，元素的氧化过程也确是强烈吸热的 [例如 ΔH_f^0 $Fe^{3+}_{(g)}=5733kJ\cdot mol^{-1}$]。但是值得惊奇的是许多单质能自发地同氧作用。因而这一过程的推动力是元素氧化物的高晶格能。[例如 $U(Fe_2O_3)=15062kJ\cdot mol^{-1}$]。

在一系列氧化物例如第 3 周期元素的氧化物中，其生成焓之间的差别(见图 23.4)基本上决定于以下的差别，即和氧化合的那些元素的电离能之间的差别以及所生成的氧化物的晶格能之间的

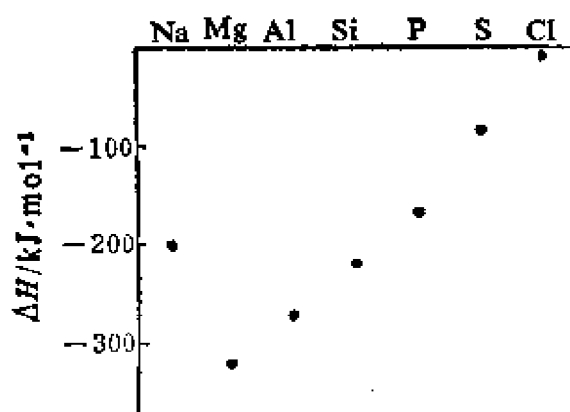


图 23.4. 每 8 克氧变成 Na_2O、MgO、Al_2O_3、SiO_2、P_4O_{10}、SO_3、Cl_2O_7 时的生成焓 (ΔH)。

差别。当一个惰性气体型的正离子被一个电荷较高但具相同结构的离子取代时，其生成焓是一个负得较少的值，结果稳定性降低。

当我们考虑到由于一价金属正离子之间的斥力而使 Na_2O 的晶格能较低时，就可以理解每当量氧转变为氧化物的生成焓为什么从 Na_2O 到 MgO 显著地反常下降了。这种效应可用氮化物更有力地加以说明，稳定的 AlN 具有大的晶格能，而不稳定的 Na_3N，其晶格能就较小。尽管如此，由元素直接化合形成的 Li_3N 还是足够稳定的，因为 Li^+ 离子远比 Na^+ 离子小，这样 Li^+ 离子和 N^{3-} 阴离子相比，就小于 N^{3-} 离子。

在周期表的一个族里，氧化物的生成焓通常越向下数值愈负：

	CO_2	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	HfO_2
ΔH_f(每当量氧)/kJ·mol^{-1}	−98.5	−208	−227	−269	−349

从 Ti^{4+} 到 Hf^{4+}，随着 M^{4+} 离子增大，电离能减小。当阳离子和阴离子的半径之和增加时，晶格能也要减小，但是这个效应被电离能的改变造成的影响所掩蔽。特别是当阳离子的半径(r_+)比氧离子半径(r_-)小时更是这样。

23.6. 非化学计量的化合物

属于这类化合物的固体氧化物和硫化物都程度不等地表现为均匀相，它们在组成上和已命名的化合物的化学计量式所表示的组成不同。这些相常常保持同样结构，但在它们的其它性质上却表现着一定幅度的差异。

23.6.1. 当作半导体的金属氧化物

非化学计量的金属氧化物能当作杂质半导体（7.2.23.1.）。这种半导体在高度充满电子的满带和导带之间具有不连续的能级，在过剩型或 *n* 型半导体氧化物例如 $Zn_{1+x}O$ 中，间充金属原子是作为电子的来源，这些电子的能级仅略低于导带。（图 23.5）

因为金属原子隔开很远，这些能级是不连续的，而不是连接成

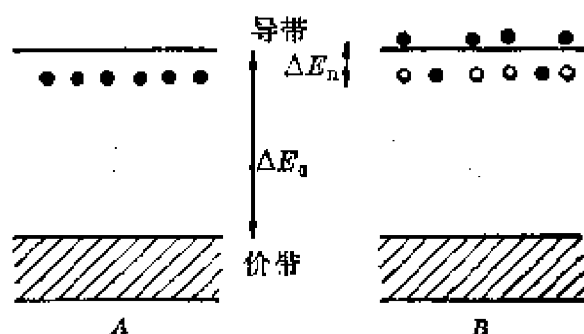


图 23.5. n 型半导体的能级。*A*,在很低的温度下的占有情况。*B*,在高温下的占有情况。

带的。由于 ΔE_n 小，通过热或者光的照射，就能使电子激发到晶体的导带中。对于非化学计量的氧化锌，ΔE_n 仅为 5kJ·mol^{-1}，而本征半导体的禁带宽度 ΔE_0(7. 2. 23. 1)则为 310kJ·mol^{-1}。在有缺陷型(deficit)或 p 型半导体氧化物例如 $Cu_{2-x}O$ 中，较高电荷的金属离子充当电子的接受体，接受从最高价带激发来的电子。(图 23. 6)

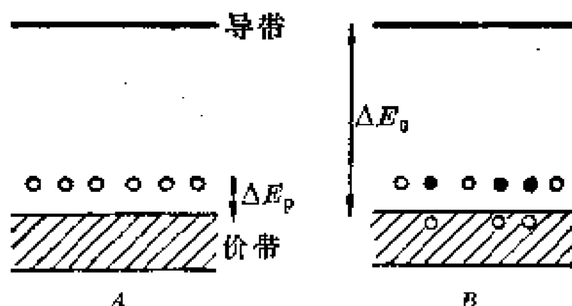


图 23.6. p 型半导体的能级。*A*,在很低温度下的占有情况。*B*，在较高温度下的占有情况。

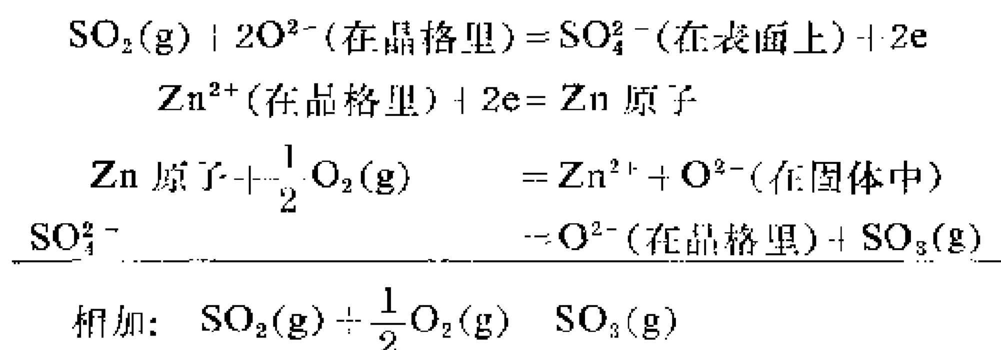
就 $Cu_{2-x}O$ 来说，当升高温度时，电子受到激发通过一个小的能量差 ΔE_p 而被 Cu^{2+} 俘获。而 Cu^{2+} 离子则转变成 Cu^{+} 离子。结果，就能通过价带的“正空穴”导电。

两种类型的非化学计量氧化物的导电性，受氧压力的影响很大。氧的压力增加，减少了 n 型氧化物中的杂质中心，(例如 $Zn_{1+x}O$

里的 Zn 原子)因此降低了它的导电性。对于金属有缺陷半导体的氧化物来说,增加氧的压力就要产生更多的空穴(例如在$Cu_{2-x}O$里的 Cu^{2+} 离子),从而提高了导电性。

23.6.2. 当作催化剂的半导体金属氧化物

n 型半导体氧化物，例如 ZnO，CdO，Fe_2O_3 和 V_2O_5 常可用作氧化反应的多相催化剂。SO_2 的氧化反应可能步骤如下:



$$SO_2(g) + 2O^{2-}(在晶格里) = SO_4^{2-}(在表面上) + 2e$$

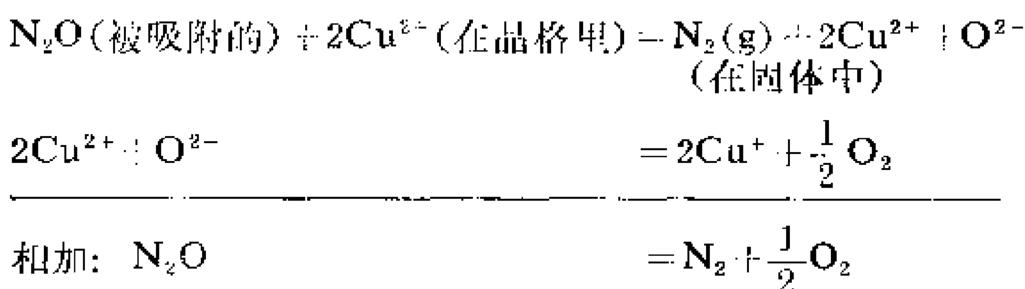
$$Zn^{2+}(在晶格里) + 2e = Zn\ 原子$$

$$Zn\ 原子 + \frac{1}{2}O_2(g) = Zn^{2+} + O^{2-}(在固体中)$$

$$SO_4^{2-} = O^{2-}(在晶格里) + SO_3(g)$$

$$相加:\quad SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = SO_3(g)$$

p 型半导体氧化物例如 Cu_2O 和 NiO 常能使气体氧化物例如 N_2O 催化分解，用 Cu_2O 催化 N_2O 的分解反应的可能步骤如下:

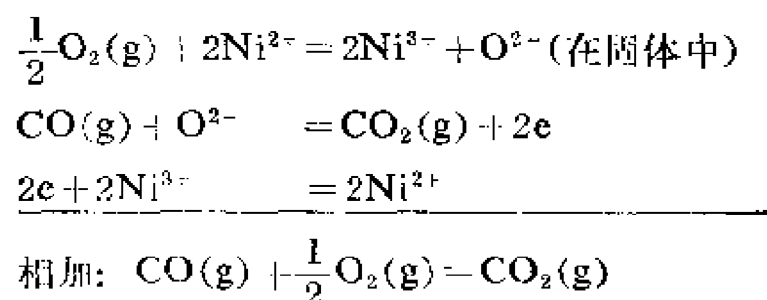


$$N_2O(被吸附的) + 2Cu^{+}(在晶格里) = N_2(g) + 2Cu^{2+} + O^{2-}(在固体中)$$

$$2Cu^{2+} + O^{2-} = 2Cu^{+} + \frac{1}{2}O_2$$

$$相加:\quad N_2O = N_2 + \frac{1}{2}O_2$$

可是，p 型氧化物也常作为氧化反应的催化剂，它通常具有相当的选择性。在 NiO 表面使 CO 氧化为 CO_2 的反应其可能步骤如下:



$$\frac{1}{2}O_2(g) + 2Ni^{2+} = 2Ni^{3+} + O^{2-}(在固体中)$$

$$CO(g) + O^{2-} = CO_2(g) + 2e$$

$$2e + 2Ni^{3+} = 2Ni^{2+}$$

$$相加:\quad CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$$

进修读物

E. A. V. Ebsworth, J. A. Conner, and J. J. Turner, The Chemistry of oxygen, Pergamon, Oxford, 1975.

D. A. Johnson, Some themodyamic aspects of inorganic chemistry, Cambridge University Press, 1968.

G. V. Samsonov (Ed.), The oxide handbook, Plenum, New York, 1972.

第二十四章 过氧化物和过氧化合物

24.1. 过氧化氢

H_2O_2在气相时的几何构型及可能的电子层结构如图24.1所示。O—O键和O—H键的长度分别为147.5pm及95pm。HOO键角使我们可以认为，它与O、H之间包括2p和1s轨道所形成的定域单键间的夹角①相比，仅略有扭变。可是二面角(在气态分子中是111.5°)易于扭变(在晶体H_2O_2中略大于90°)，因此，在键的性质上，把由氧组成的σ键描述为界于纯p及sp^3之间的键或许更好些。这种构型把孤对电子和孤对电子之间的斥力平衡到最低限度，并由于孤对电子的轻微离域作用而对成键作出了贡献。H_2O_2是绕单键受到限制的最简单的分子。纯的液态过氧化氢近乎无色，稠度像糖浆。在272.7K凝结成四方晶体。它比水重得多(在269K为$1.643g\cdot cm^{-3}$)。H_2O_2和水相似，即使在沸点(423.2K)附近，它的分子仍大量缔合。它的汽化熵(114.5 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$)高，表明当液体蒸发时，大量的"局部有序"(11.8.1.)受到破坏，这是极性液体的特色。它的偶极矩实际上很高(2.01德拜)；电容率较大(在273K是84.2)；在298K时质子自递常数(9.3)

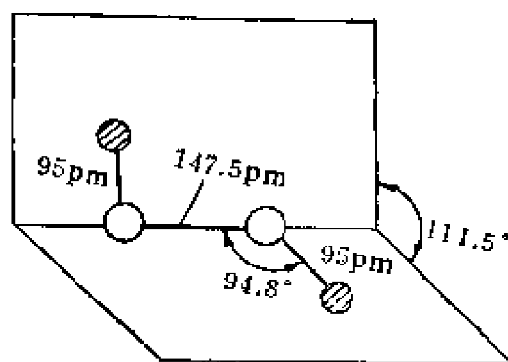


图24.1. H_2O_2的分子结构

$a(H_2O_2^+)\ a\ (H_2O_2^-)=1.55\times10^{-11}$，表明此液体是很好的离子化

① 夹角是指水分子中的HOH键角——译者注。

溶剂。

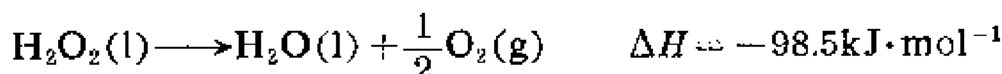
H_2O_2 的生成焓和生成自由能数值远不及水的数值那么负:



$$H_2(g)+O_2(g)\longrightarrow H_2O_2(g)\qquad \Delta H_f=-141\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_f=-123\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

液体过氧化氢是热力学不稳定的。



$$H_2O_2(l)\longrightarrow H_2O(l)+\frac{1}{2}O_2(g)\qquad \Delta H=-98.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G=-123\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

但无催化剂存在时，在 298K，它分解得并不快。催化剂是银、铂族金属、钴、铁、铜、MnO_2 以及其它数种氧化物。通常，反应速度决定于他们的表面积。

过氧化氢不管在酸性或碱性溶液中都是强氧化剂:

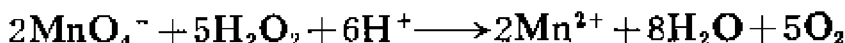


$$H_2O_2+2H^++2e\rightleftharpoons 2H_2O\qquad E^0=+1.77\text{V}$$



$$HO_2^-+H_2O+2e\rightleftharpoons 3OH^-\qquad E^0=+0.87\text{V}$$

但同某些强氧化剂作用，例如同 Cl_2、或同在酸性溶液中的 MnO_4^- 作用时，过氧化氢本身被氧化:



$$2MnO_4^-+5H_2O_2+6H^+\longrightarrow 2Mn^{2+}+8H_2O+5O_2$$



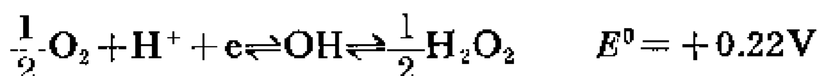
$$Cl_2+H_2O_2\longrightarrow 2HCl+O_2$$

在酸性溶液中:



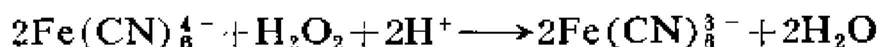
$$2H^++O_2+2e\rightleftharpoons H_2O_2\qquad E^0=+0.68\text{V}$$

但在碱性溶液中，氧化作用更易进行。



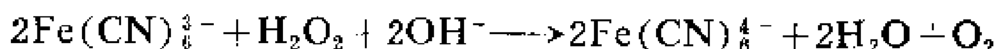
$$\frac{1}{2}O_2+H^++e\rightleftharpoons OH\rightleftharpoons\frac{1}{2}H_2O_2\qquad E^0=+0.22\text{V}$$

六氰络铁(III)酸根离子/六氰络铁(II)酸根离子电对的标准氧化还原电位(0.356V)介于以上两个电位之间。结果，在酸性溶液中，H_2O_2 使六氰络铁(II)酸根离子氧化:



$$2Fe(CN)_6^{4-}+H_2O_2+2H^+\longrightarrow 2Fe(CN)_6^{3-}+2H_2O$$

但在碱性溶液中，六氰络铁(III)酸根离子可氧化 H_2O_2：



$$2Fe(CN)_6^{3-}+H_2O_2+2OH^- \longrightarrow 2Fe(CN)_6^{4-}+2H_2O+O_2$$

在用氯及 MnO_4^- 氧化 $H_2^{18}O_2$ 的水溶液时，以及用 Fe^{3+} 或 MnO_2 催化分解过氧化氢时，所有释放出来的氧分子，全部来自 H_2O_2，没有从水分子来的。显然，过氧化物的 O—O 键没有破裂。

24.2. 过氧化氢的生产

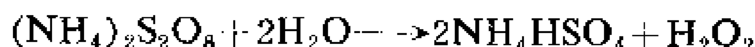
表面上，H_2O_2 中的氧原子的氧化态为 -1，故可使 O^{2-} 氧化，或还原 O_2 分子来制备 H_2O_2。这两种方法都被采用。

以前，H_2O_2 的生产是建立在电解硫酸铵的基础上。把硫酸铵溶解在过量的硫酸中，用铂作电极，在高电流密度下进行电解。阳极产生氧化作用，阴极放出氢气，从而产生过二硫酸的铵盐溶液，其总反应如下：



$$2NH_4HSO_4 \longrightarrow (NH_4)_2S_2O_8+H_2$$

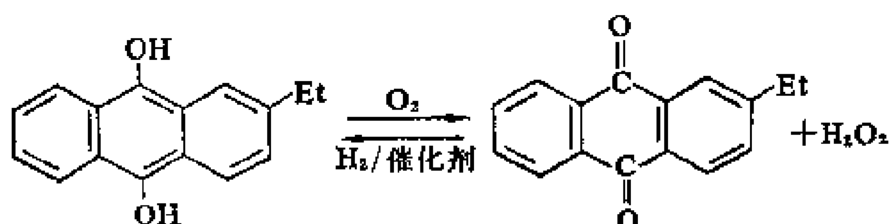
在 5kPa 下，将溶液加热发生水解后蒸馏，可得含 H_2O_2 和水的蒸馏液：



$$(NH_4)_2S_2O_8+2H_2O \longrightarrow 2NH_4HSO_4+H_2O_2$$

因水比过氧化氢更易挥发，在低压下分级蒸馏，过氧化氢的水溶液可浓缩到 98%。

现在，制备过氧化氢采用自动氧化方法。以苯及 7—11 碳原子醇的混合物为溶剂(或用其他性质更安全的混合溶剂)，制成 10%2-乙基氢蒽醌溶液，将空气通入其中。



当 H_2O_2 浓度达到 5.5%g/l 左右时，用水萃取有机相，可得到 18%

的 H_2O_2 水溶液，此溶液可用上述方法浓缩。留在有机相中的 2-乙基蒽醌，用氢把它还原成原来的化合物。还原时须用惰性载体上的钯作催化剂。借氢气流的作用使催化剂悬浮在溶液中。催化剂可循环使用。十分纯净的无水 H_2O_2 是用分级结晶法得到的。操作必须十分小心，避免混进有机物，因为有机物能和 H_2O_2 生成爆炸性混合物。

24.3. 过 氧 化 物

过氧化物，按定义应含有$(O-O)^{2-}$阴离子，并在酸化时能生成 H_2O_2。因此，若把二氧化物，例如把 NO_2 和 PbO_2 称为过氧化物是不正确的。IA 族元素都能生成过氧化物，IIA 族的某些金属也能生成过氧化物，例如 Li_2O_2、Na_2O_2、K_2O_2、Rb_2O_2、Cs_2O_2 和 MgO_2、CaO_2、SrO_2 及 BaO_2。

在这些过氧化物中，最知名的是过氧化钠 Na_2O_2，它是在氧中把钠加热制成的。淡黄色工业品过氧化钠中含 NaO_2 约 10%。化合物 $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ 是在 LiOH 中加入 H_2O_2 的乙醇溶液沉淀析出的。小心干燥，可得无水化合物。IA 族的其它过氧化物是在控制氧化作用下制出的。它们可以在 600K 时将计量的空气和金属作用；或在 220K，将所需的空气通入金属的液氨溶液中进行制造。这些化合物经过酸解，都能得到 H_2O_2：



$$Na_2O_2 + H_2SO_4 \xrightarrow{冷} Na_2SO_4 + H_2O_2$$

认为在 IA 族的过氧化物中存在着$(O-O)^{2-}$离子，是根据他们的化学反应而不是根据他们的晶体结构，他们的晶体结构还是未知的。

在 IIA 族的过氧化物中，钡的过氧化物最稳定。它是在 700K 于空气中或氧中加热 BaO 制成的。SrO_2 较不易制得，在 700K 及

10MPa 时，平衡混合物 $2SrO + O_2 \rightleftharpoons 2SrO_2$ 中，约有 15% 的锶以 SrO_2 存在。这两种过氧化物的八水合物以及 $CaO_2 \cdot 8H_2O$，都是把 H_2O_2 加入相应的氢氧化物的水溶液中沉淀析出的。所有这些八水合物都能脱水成为无水的过氧化物。一水合物 $BaO_2 \cdot H_2O$ 中含有 Ba^{2+} 离子及过氧基的螺旋状链，过氧基是通过氢键连接的。无水 MgO_2 的制法是将 $MgSO_4$ 溶解于 30% H_2O_2 中，再加入 ~0.15M NaOH 溶液，生成的 MgO_2 沉淀可用五氧化二磷干燥。

在 IIB 族的过氧化物中，无水 ZnO_2 的制法和制 MgO_2 相似。CdO_2 的制法是将 30% H_2O_2 和 $CdSO_4$ 的氨溶液作用，然后将生成的沉淀在 390K 干燥。和 MgO_2 相似，锌及镉的过氧化物具有黄铁矿型的结构。在过氧离子中，O—O 的距离是 150pm。

24.4. 超氧化物

除锂以外，碱金属都能生成化学式为 MO_2 的有色化合物，其中含有 O_2^- 阴离子，此类化合物称为超氧化物。NaO_2 只能在高压氧中制成，其余金属的超氧化物较易制得。在 NaO_2 中，氧阴离子的排布不是严格有序的。超氧化物 KO_2 在结构及稳定性方面都和 BaO_2 相似：

离子半径	O—O 距离
K^+ 133pm	O_2^- 132—135pm
Ba^{2+} 135pm	O_2^{2-} 148—149pm

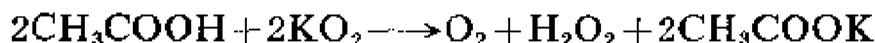
超氧化物的顺磁性表明其结构中含有 O_2^- 阴离子的特征结构。测得 KO_2 的磁矩为 2.04 μ_B，就是其中含有一个未成对电子的特征。

在面具罩的罐子中放超氧化钾，可以作为氧的来源，为高山攀登者供给氧气。在有少量 $CuCl_2$ 存在下，超氧化钾和呼出的 CO_2 作用，在标准温度和压力下，1 克超氧化钾可放出 236cm^3 氧气。超氧化钾甚至可以和冰冷的水作用：



$$2KO_2+2H_2O \longrightarrow 2KOH+H_2O_2+O_2$$

也可以和溶解在磷苯二甲酸二乙酯中的醋酸作用:

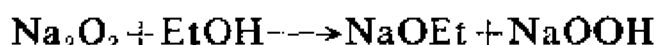


$$2CH_3COOH+2KO_2 \longrightarrow O_2+H_2O_2+2CH_3COOK$$

钾、铷、铯还能生成组成为 M_2O_3 的氧化物。当白色的 K_2O_2 在压力很低的氧中加热时，即生成红色的 K_2O_3。Rb_2O_3 和 Cs_2O_3 的磁化率与其中存在的超氧离子 O_2^- 和过氧离子 O_2^{2-} 之比为 2:1 相一致。

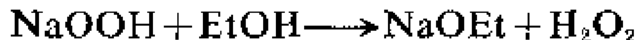
24.5. 氢过氧化物

把过氧化钠加入含有少量乙醇钠的乙醇溶液中，就生成氢过氧化钠:



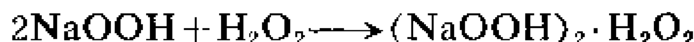
$$Na_2O_2+EtOH \longrightarrow NaOEt+NaOOH$$

若无 NaOEt 存在，氢过氧化钠即和乙醇作用:



$$NaOOH+EtOH \longrightarrow NaOEt+H_2O_2$$

随后产生进一步反应:



$$2NaOOH+H_2O_2 \longrightarrow (NaOOH)_2 \cdot H_2O_2$$

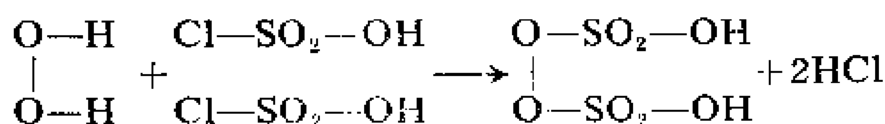
氢过氧化钾的过氧化氢合物 $(KOOH)_2 \cdot 3H_2O_2$ 已经分离出来，它和氢过氧化钠是同一类的化合物。

24.6. 过 氧 酸

过氧酸是含有过氧键的酸，并且它(i)可由 H_2O_2 和正酸作用生成，或(ii)用稀 H_2SO_4 处理时能放出 H_2O_2。检验过氧酸的里森弗尔德(Riesenfeld)经验试法是：用 $NaHCO_3$ 把 30%KI 溶液的 pH 值缓冲到 7.5—8，然后将待测的过氧酸或过氧酸盐加入其中。据称，只有真正的过氧酸才能在此条件下把 KI 氧化成碘。可是，对于过氧键的唯一的确证必须来自结构的测定。

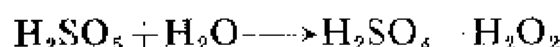
24.6.1. 过硫酸

经过最充分鉴定的过氧酸是VI族的过氧酸。硫有两种过氧酸，过二硫酸 $H_2S_2O_8$ 和过一硫酸 H_2SO_5。前者是在273K电解 $50\% H_2SO_4$ 制成。电解时用铂为阳极、用高电流密度，HSO_4^- 离子在阳极被氧化成 $H_2S_2O_8$。此酸也可用 $100\% H_2O_2$ 与氯磺酸反应而制成：

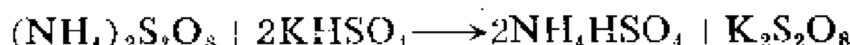


在真空中除去HCl，留下无色结晶 $H_2S_2O_8$，*m. p.* 328K。干燥的 $H_2S_2O_8$ 稳定，但易水解：



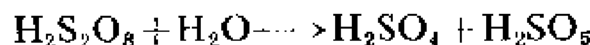


过二硫酸铵 $(NH_4)_2S_2O_8$ 是电解 $(NH_4)_2SO_4$ 和 H_2SO_4 的混合物时在阳极生成的。在 $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液中加入 $KHSO_4$，溶解度较小的钾盐即沉淀析出：



过一硫酸用下法制成：

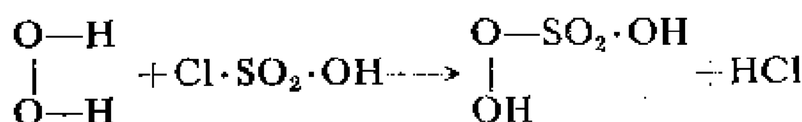
(i) 将 $K_2S_2O_8$ 和浓 H_2SO_4 研磨，静置此稠浆，然后将它倒在冰上：



(ii) 用 $100\% H_2O_2$ 处理 SO_3：



(iii) 将计量的无水 H_2O_2 加入充分冷却的氯磺酸中：



H_2SO_5 和 $H_2S_2O_8$ 相似，它是无色结晶体，所不同的是 H_2SO_5 为一

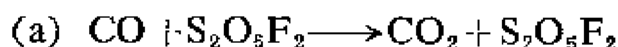
元酸。虽然它的钾盐的苯甲酰衍生物 $\begin{array}{l} O-SO_2\cdot OK \\ | \\ O-CO\cdot C_6H_5 \end{array}$ 已经制成，但是过一硫酸的盐本身都是不稳定的。这两种过硫酸都发生里森弗尔德反应，并能把 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+}。可是，和 H_2O_2 不同，这两种酸都不和 $KMnO_4$、CrO_3 或 TiO^{2+} 发生反应。在低 pH 值时，这两种酸和苯胺及 KI 的作用不同：

	碘化钾	苯胺
$H_2S_2O_8$	I_2 放出慢	被氧化成苯胺黑
$H_2S_2O_5$	I_2 放出快	被氧化成亚硝基苯

24.6.2. 含有过氧基的硫-氟化合物

从硫的复杂氟氧化物已经制成过氧化合物。用过量氟处理 OSF_2 所制成的化合物 F_5SOF，经紫外光照射即变成双(五氟硫)过氧化物 $F_5S—O—O—SF_5$。它是很稠的无色液体，*b. p.* 322K，它从 KI 中释放出碘相当慢。

过氧二磺酰氟 $FO_2S—O—O—SO_2F$，*b. p.* 340K，是电解氟磺酸生成的。也可采用催化剂、用 F_2 氟化 SO_3 蒸气而生成。反应是把 F_2 和 SO_3 蒸气通过涂有 AgF_2 的铜带进行的。过氧二磺酰氟能起氧化剂的作用(a)，能起氟磺化剂的作用(b)，或二者兼备(c)：



(a) $CO+S_2O_6F_2\longrightarrow CO_2+S_2O_5F_2$



(b) $HgO+2S_2O_6F_2\longrightarrow Hg(SO_3F)_2+O_2+S_2O_5F_2$



(c) $2SOClF+3S_2O_6F_2\longrightarrow 4S_2O_5F_2+Cl_2$

在室温下，过氧二磺酰氟能迅速从 KI 的水溶液中释放出碘。

24.6.3. V 族元素的过氧酸

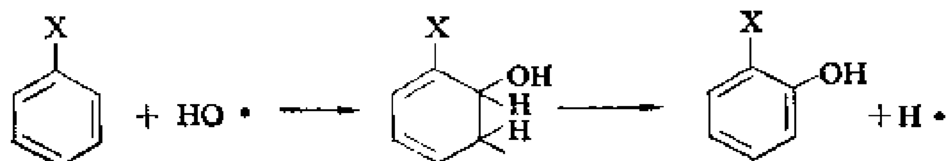
据报导过硝酸 HNO_4 是在 200K 时，将无水 H_2O_2 和 N_2O_5 混合而制成。高浓度的 HNO_4 在 273K 以下就爆炸分解。它的 70% 水溶液具有中等稳定性，稀溶液很快水解。和 HNO_3、H_2O_2 或 HNO_2 的溶液不同，HNO_4 溶液能从 KBr 中释放出溴，能把苯胺

氧化成硝基苯。

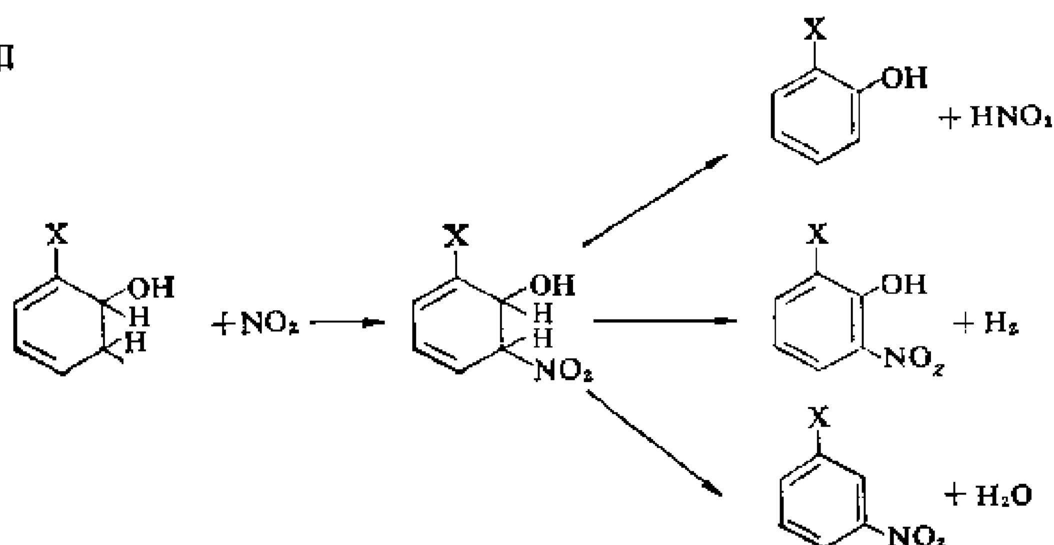
将 $NaNO_2$ 溶于含 5% H_2O_2 的水溶液中，再加入 HCl，就产生暂时的浅棕色，放出氧后棕色消失。把仍是棕色的溶液倾入NaOH中，即产生亮黄色，此亮黄色可保持 12 小时以上。棕色液体是过亚硝酸 H—O—O—N═O 的稀溶液。能证明此化合物存在的证据之一是它的冷溶液同芳香族化合物作用，产生磷-羟基衍生物及间-硝基衍生物。它们的产生可用下列反应解释：



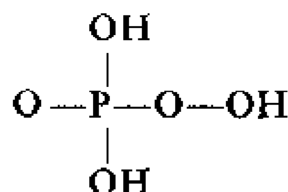
$$HO—O—N═O \rightarrow HO\cdot + NO_2$$



和

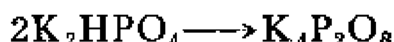


过一磷酸 H_3PO_5，据推测是：



其制备方法是把 P_2O_5 加到乙腈中，再把～14% H_2O_2 加入而得到的。乙腈可以减缓反应的速度。过一磷酸的水溶液可以把苯胺氧

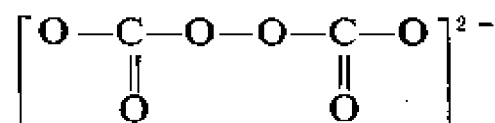
化成亚硝基苯及硝基苯的混合物，在冷的状态下，并可把锰(II)盐氧化成高锰酸盐。过二磷酸盐可由电解正磷酸盐的浓溶液而成：



$$2K_2HPO_4 \longrightarrow K_4P_2O_8$$

24.6.4. IV 族元素的过氧酸

在260K左右，用高电流密度电解K_2CO_3的浓溶液，在平滑的铂阳极上就沉积出浅蓝色的过碳酸盐$K_2C_2O_6$。此化合物能用里森弗尔德法检验。它与稀H_2SO_4反应而生成H_2O_2，和MnO_2作用放出氧，并能把PbS氧化成$PbSO_4$。由电解产生的这种过碳酸盐，据说含有如下的离子：

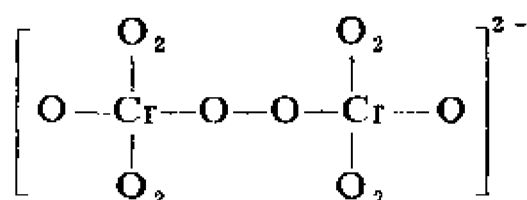


据称有几种碱金属的过碳酸盐已经制得，是将碱金属的过氧化物悬浮于以冰冷却的水中，并把CO_2通入该悬浮液中而制成的。近来，IA族的过碳酸盐如$M_2CO_4 \cdot xH_2O$、$MHCO_4$和$M_2C_2O_6$都是用30%H_2O_2处理饱和碳酸盐溶液，再用乙醇使其沉淀所制得的。这些化合物中有些能从中性KI溶液中析出碘和氧，有些只能析出氧。

24.7. 过渡金属的某些过氧化合物

人们对于过渡金属的过氧化合物及有机金属的过氧化物的兴趣正在增长，但在此只能讨论数种过渡金属的过氧化合物。

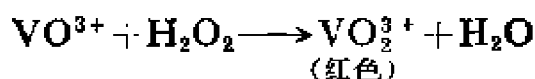
把过氧化氢加入重铬酸盐的稀H_2SO_4溶液中时，就产生蓝色，若不用乙醚萃取，蓝色就很快消失。乙醚萃取液中含有$Et_2O \cdot CrO_5$。用有机碱则能生成更稳定的配位化合物，例如$C_5H_5N \cdot CrO_5$。在CrO_5的乙醚溶液中加入H_2O_2和KOH的乙醇溶液，生成蓝色盐$KCrO_6 \cdot H_2O$。在这种化合物中，每两个铬原子有5个过氧基。有人建议这个抗磁性阴离子是：



一系列红色过氧铬酸盐 $M^{I}_{3}CrO_8$ 是在微碱性的条件下，将 H_2O_2 加到可溶性的铬酸盐中制成的。红色过氧铬酸镁 $Mg_3(CrO_8)_2\cdot13H_2O$ 是已知的。钙、锶、钡的过氧铬酸盐和碱金属的过氧铬酸盐所组成的复盐 $K_2Ca_5(CrO_8)_4\cdot19H_2O$ 及 $K_2Ca_2(CrO_8)_2\cdot7H_2O$ 也是已知的。在 CrO_8^{3-} 阴离子中，每一个铬原子有4个过氧基，各 O—O 键的中心在中心原子 Cr 的周围排列成四面体。

过氧化氢和经过酸化的钼酸盐溶液能发生反应。H_2MoO_{11} 酸存在于钼酸盐的浓的高氯酸溶液中，在此浓高氯酸中事先已加入 H_2O_2。所谓的“过钼酸”，本身并非过氧酸，而是把具有 $[HMo_2O_6]^+$ 阳离子的酸的盐看成过氧酸。

钒酸盐、铌酸盐、钽酸盐和碱性的 H_2O_2 作用生成过氧酸盐，其化学式为 $M^{I}_{3}VO_8$、$M^{I}_{3}NbO_8$ 和 $M^{I}_{3}TaO_8$。在强酸溶液中，氧钒根离子 VO^{3+} 与 H_2O_2 反应就产生红色：



$$VO^{3+}+H_2O_2\longrightarrow \underset{(红色)}{VO_2^{3+}}+H_2O$$

在较弱的酸中：



$$VO_2^{3+}+H_2O_2+2H_2O\rightleftharpoons \underset{(黄色)}{VO_6^{3-}}+6H^+$$

钛、锆、铪的过氧化合物是将 H_2O_2 的氨溶液加到钛、锆、铪的盐中制成的。氧基盐 $TiOCl_2$ 与 H_2O_2 的氨溶液反应，生成化学式为 $Ti(OH)_3OOH$ 的化合物。此化合物与 KOH 反应而生成 $K_4TiO_8\cdot6H_2O$，它的固体已经分离出来。但是，此化合物并不发生甲森弗尔德反应。在酸性溶液中，$(TiO)^{2+}$ 离子和 H_2O_2 作用就变成黄色，这是水合 $(TiO_2)^{2+}$ 离子的颜色。氟离子能消除此黄

色，几乎可以肯定这是由于生成了 TiF_6^{2-} 离子的缘故。固体 $K_2(TiO_2)(SO_4)_2 \cdot 3H_2O$ 已经分离出来。它能发生里森弗尔德反应。

24.8. 过氧化氢合物[①]

实验式为 $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ 的化合物是由以下反应制成的：使 Na_2O_2 与硼砂($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$)的冷溶液反应；或用铂网作阳极电解硼砂和 Na_2CO_3 的溶液。此化合物不能从 KI 中游离出碘(参看下面)。化合物 $LiBO_4 \cdot H_2O$ 及 $KBO_5 \cdot H_2O$ 的制法是将～14% H_2O_2 加入偏硼酸盐的溶液中，再用酒精使它沉淀析出。

H_2O_2 和水的物理性质有许多相似之处，因此盐类中存在着由 H_2O_2 所形成的过氧化氢合物，正如水能形成盐的水合物一样，不足为奇。现在已知用硼砂为原料所制成的化合物就是这样的化合物，并且可以正确地用 $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ 作为它的化学式。这种化合物用做牙粉以及使还原染料快速氧化。碳酸钠的过氧化氢合物 $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ 是将 H_2O_2 加入 Na_2CO_3 溶液制成的，可以用它来生产各种洗涤粉。

用以下方法很容易区别过氧化氢合物和真正的过氧盐。就是用乙醚可以从过氧化氢合物的水溶液中萃取 H_2O_2，并且过氧化氢合物也不发生里森弗尔德反应。但是，这些以经验试法为基础的区别法，不能认为是十分满意的，而且在取得更多的结构资料以前，对过氧-化合物的化学是不会完全了解的。

进 修 读 物

E. A. V. Ebsworth, J. A. Connor and J. J. Turner, The Chemistry of Oxygen, Pergamon, Oxford, 1975.

---

① Peroxohydrate

A. G. Sykes and J. A. Wiel. The formation, structure and reactions of binuclear complexes of cobalt. Prog. Inorg. Chem., 13 (1969) 1.

I. Vol'nov, Peroxides, superoxides and ozonides of alkaline earth metals, Plenum, New York 1966.

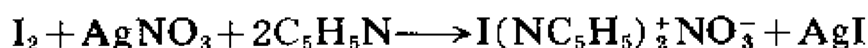
第二十五章　卤素(VIIB族)

25.1. 引　　言

氟、氯、溴、碘和砹是相应各周期的末端元素，它们自成一族，同族元素的性质非常相似，而且变化也很有规则。(被稀有气体将其与卤素隔开的碱金属元素是0族以后这些周期中的第一个元素，并具有和卤素相似的很好的同族关系。)在室温下，卤素都是双原子分子。这方面与V族、VI族不同：在V和VI族中，只有第一个元素，氮和氧在室温下是双原子分子。氯、溴、碘的*m.p.*与同周期中前面的元素S、Se、Te相比较要低得多。

卤素在物理性质上的变化，从几乎无色的气体(F_2)，暗红色的挥发性的液体(Br_2)，直至几乎是黑色的由I_2分子所组成的晶体。由于单质分子间的范德华引力从上到下依次增加，因而，其挥发性依次降低。这些卤素的化学性都很活泼，故在自然界中，未发现游离态的卤素存在。卤素因其活泼性而成为强的消毒剂，但除开浓度极低以外，吸入任何量的卤素都是危险的。

从电子构型可以看出，每个卤素的电子层结构比稀有气体少一个p电子，因此，卤素化学的主要特征是原子易获得一个电子，变成负一价离子。这些负离子都很大，这一事实，在结构上具有重大意义。氟常呈现负一价；然而，其它卤素，仅在与电负性大的元素相结合形成二元化合物时，能呈现正的电荷数。碘能生成许多化合物，其中，由于配位而使正一价的碘稳定，例如：



$$I_2+AgNO_3+2C_5H_5N \longrightarrow I(NC_5H_5)_2^+NO_3^-+AgI$$

卤族元素的电离能一般较高，但随原子序数的递增而显著降

表 25.1　卤素原子的性质和卤素的物理性质

	F	Cl	Br	I	At
原子序数	9	17	35	53	85
电子构型	[He]$2s^2 2p^5$	[Ne]$3s^2 3p^5$	[Ar]$3d^{10} 4s^2 4p^6$	[Kr]$4d^{10} 5s^2 5p^5$	[Xe]$4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
$I(1)/kJ\cdot mol^{-1}$	1685	1255	1145	1010	(935)
电子亲合能/$kJ\cdot mol^{-1}$	340	356	342	303	(298)
电负性	4.10	2.83	2.74	2.21	
共价半径/pm	71	99	114	133	(~140)
离子半径/pm	133	181	195	216	(~230)
m. p./K	40	172.16	265.9	386.75	
b. p./K	85	239.10	332	458	
X_2的离解能/$kJ\cdot mol^{-1}$	155	243	193	151	(~116)
X^-的水合能/$kJ\cdot mol^{-1}$	485	350	320	280	(~277)
$E^\circ, X_2/2X^-/V$	2.87	1.36	1.07	0.53	(~0.3)

低。氯的电子亲合能最大。但氟在水溶液中，仍是较强的氧化剂，甚至干燥的氟常能从氯的化合物中置换出氯。

氧化还原电位 E^0, $X_2/2X^-$，是衡量自由能变化的数据，通常，它受 ΔH 所支配，但从能量图解（图 25.1.）中可以看出：它依赖于(a)破坏分子成原子所需的能量（离解焓），(b)当原子变成负离子时释放的能量（电子亲合能）和(c)离子水合所释放的能量。氟分子的(b)项比氯分子的少，但破坏 F—F 键所需的能量也少，而水合能则较大，所以，总能量降低就远比氯为大。因此氟分子实际上是一种极强的氧化剂。尽管溴和碘的离解能都较低，但由于它们的电子亲合能和水合能都比氯的小，故它们仍是比氯弱的氧化剂。

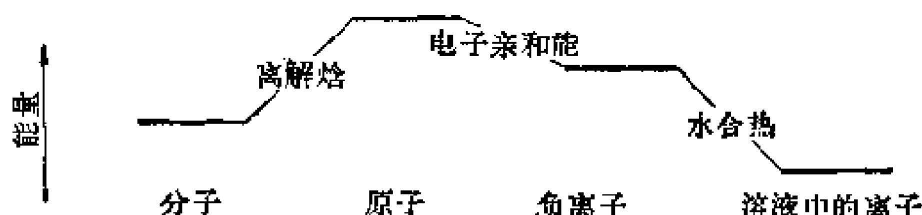


图 25.1. 自由分子变成溶液中离子的能量变化

氟的活泼性大，主要是由于 F—F 键的键能低。其键能 $155kJ \cdot mol^{-1}$ 是用下列方法测得：第一种方法是在 800～1100K 之间，研究氟的离解，另一种是以玻恩 (Born)方法处理离解热和碱金属氟化物的生成热，并与它们的升华热以及与金属本身有关的那些能量加在一起进行计算。由于非键电子之间的斥力，故使F—F 键变弱。Cl_2 和 Br_2 中的 X—X 键确实很强，I_2 中的 X—X 键比较强，这都是由于 p 和 d 轨道杂化而引起的。第二周期的元素原子之间的 σ 键较弱，也显著地反映在 $H_2N—NH_2$ 和 HO—OH 分子中。

元素氟的许多反应之所以放热的另一个因素是氟原子能和大多数元素的原子形成短而强的键。因为 F^-离子比较小，故生成氟化物结晶时的晶格能就高。

25.2. 氧 化 态

在水溶液中，氟的唯一稳定的氧化态是－1。氯、溴、碘的主要氧化态是－1、＋1、＋3、＋5 和 ＋7。卤素的含氧酸都是强氧化剂，它们可分别被还原至氢卤酸，甚至在碱性溶液中，较高的氧化态也易被还原至－1。在卤素的电极电位图解中，所有的点都靠近最高价态和最低氧化态之间所联成的直线，这意味着除了－1 以外，其它氧化态物质都是氧化剂。除－1 和＋7 外，其它氧化态都易发生歧化反应。

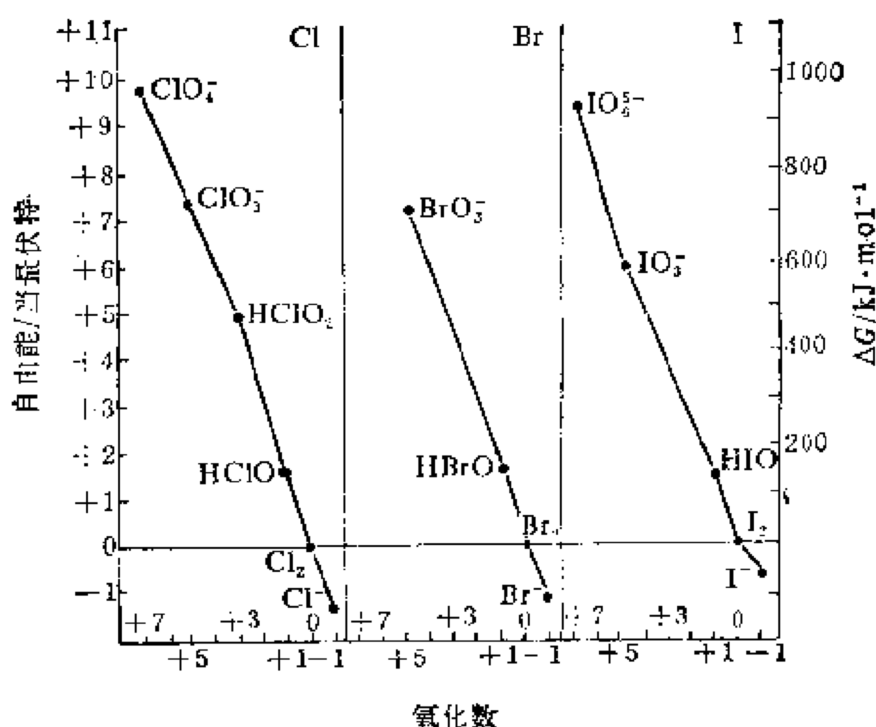


图 25.2. pH＝0 时，以单质为基准，不同氧化态的自由能

图解（图 25.3）的斜率表明：在 pH＝14 时，氧化还原电位是较低的，这些图解的特点指出 Cl_2 和 Br_2，在碱溶液中不稳定，易歧化（I_2 在碱溶液中不稳定的程度较低），而 IO_3^- 离子则较稳定。在

酸性溶液中，+3 价态是不稳定的。

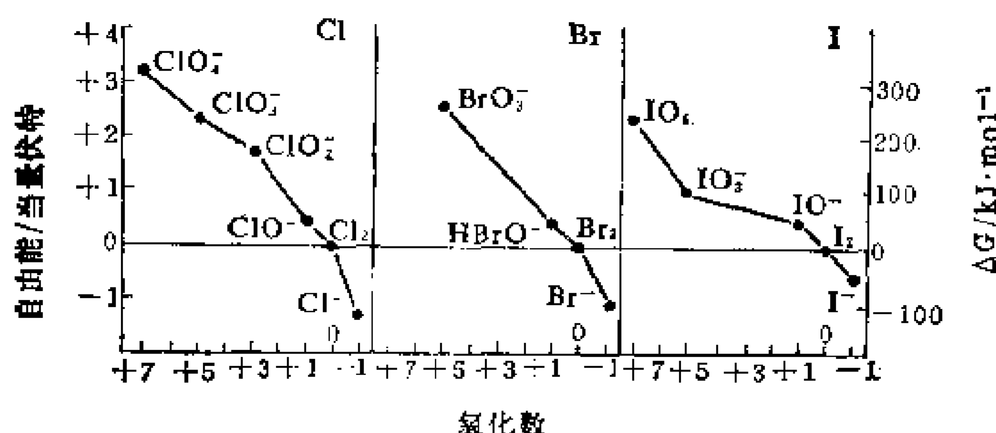


图 25.3. pH=14 时，以单质为基准，不同氧化态的自由能

25.3. 络合物的立体化学

形式电荷数为正的卤素存在于络合物中，其配位数为 2～7，在络合物中与卤素共存的其它元素不是氧，就是电负性比上述卤素更大的另一种卤素。这些络合物可以是中性分子，但通常是离子。在和氧形成的络合物中，氧原子包围着卤素原子；在卤素间的化合物中，较小的卤素原子包围着较大的卤素原子。中心原子周围成键电子对的数目可由下列原因而增加：(a) 中心原子的一些电子和包围它的原子生成 π 键，(b) 中心原子的一些电子激发至 nd 能级，随后和包围的原子生成 σ 键。

表面上带正电荷的卤素所形成的典型络合物的立体化学概括于表 25.2 中。

所有以四对共用电子对所形成的分子和离子基本上都是四面体的，而由五对共用电子对形成的分子和离子都是三角双锥体的，由 6 对共用电子对所形成的都是八面体。键的方向则决定于孤对电子作用于成键电子对的强斥力。

在不对称分子中，可能发生某些简单形状的畸变。例如 ClF_3

表 25.2　卤素络合物的立体化学

围绕中心原子的电子对	杂化	用于π键的电子	孤对电子	中心原子的电荷数	分子或离子形状	点群	例
4	sp^3	1	2	+3	▽形	C_{2v}	ClO_2^-
		2	1	+5	三角锥形	C_{3v}	ClO_3^-, BrO_3^-
		3	0	+7	四面体	Td	ClO_4^-, IO_4^-
5	sp^3d	0	3	+1	直线	$D_{\infty h}$	ICl_2^-, I_3^-
		0	2	+3	T形	C_{2v}	ClF_3
		1	1	+5	畸变的四面体	C_{2v}	$IO_2F_2^-$
6	sp^3d^2	0	2	+3	四方形	D_{4h}	ICl_4^-
		0	1	+5	四方锥体	C_{4v}	IF_5
		1	0	+7	八面体	O_h	IO_6^{5-}
7	sp^3d^3	0	0	+7	五角双锥体	D_{5h}	IF_7

不是精确的T形。微波谱指出它是 C_{2v} 结构，其键长和键角如图25.4所示。这与由 sp^3d 杂化而形成的三角双锥体中，孤对电子占有着两个位置的概念是一致的。

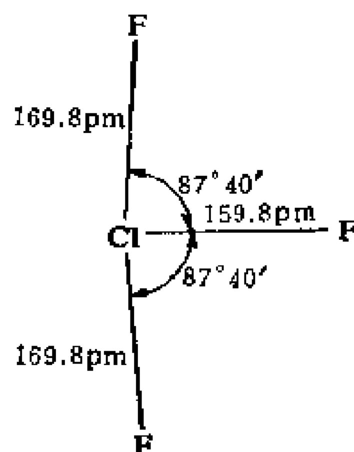


图 25.4. ClF_3 的键长和键角

碘达到这族最高氧化态+7时，不如同族中其它元素的+7氧化态稳定。在这方面，碘类似锑和碲，这两个元素在同周期中位于碘的前面。碘的最稳定氧化物为 I_2O_5，而 Cl_2O_7 是氯唯一稳定的氧化物。此外，高碘酸盐也比碘酸盐的稳定性差（E^0, $IO_4^-/IO_3^-=+0.72V$），但高氯酸盐比氯酸盐更稳定（E^0, $ClO_4^-/ClO_3^-=+0.17V$）。

25.4. 元素的存在和分离

25.4.1. 氟

氟（占岩石圈的0.08%）的主要来源是萤石 CaF_2，但大量氟是

由铝、铁和其它工业所产生的工业废气中回收而得到的。

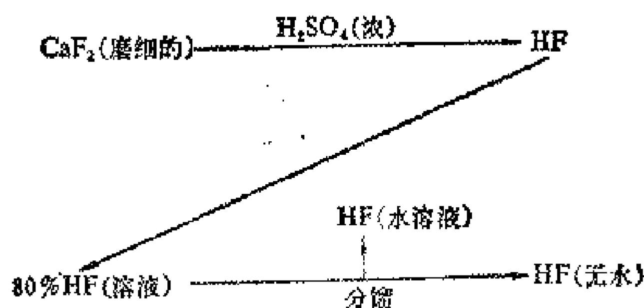


图 25.5. 用萤石制备 HF

高品位的萤石可用以制备无水氢氟酸。无水氢氟酸是制备游离氟、许多金属氟化物以及弗里昂如 CF_2Cl_2 的一种原料。

工业上制氟的电解池是长方形的钢容器 (1.5m×0.5m), 深 80cm。电解质为 KHF_2 和 HF 的混合物, HF 的摩尔分数最高可达到 0.6, 于 378～398K 间, 保持熔融状态, 用碳阳极和平板钢阴极, 在电流密度为 $0.5A/cm^2$ 时电解。为使电解产生的氢和氟隔开, 用一种蒙乃尔合金为隔膜, 它位于液面下面的部分有孔, 而在液面上的部分则是连续的。用特氟隆(CF_2 高聚物)封口并作为电绝缘材料。有适于实验室工作的 10A 小型电解池, 操作可靠。电解过程消耗电解池中的 HF, 故应不时地加入无水 HF。目前, 液态氟已达到工业供应量。由于用氟制得的六氟化铀可利用气体的扩散作用, 从含 ^{238}U 99.28%的天然铀中分离出同位素 ^{235}U, 而四氟化铀可用以生产金属铀, 因此, 刺激了氟及其化合物的生产。

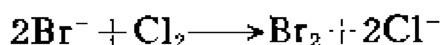
25.4.2. 氯

元素氯(占岩石圈的 0.19%)主要来源是海水或岩矿中结晶析出的 NaCl。气体氯是用碳阳极和汞阴极电解 NaCl 的水溶液制造苛性钠时的一种产物。它也是电解相应金属的熔融氯化物制备金属钠、镁、钙时的一种副产品。它的主要用途是作为漂白剂、杀

菌剂和一种化工产品。

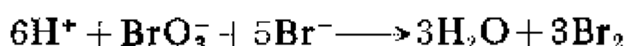
25.4.3. 溴

元素溴(占岩石圈的0.01%),过去主要从盐的沉积物中获得,现在主要是在pH=3.5下,将氯通入海水以制取溴:



$$2Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

溴用空气吹出,并吸收于Na_2CO_3溶液中,生成溴酸盐和溴化物。使溶液酸化,就能蒸馏出单质溴:



$$6H^+ + BrO_3^- + 5Br^- \longrightarrow 3H_2O + 3Br_2$$

25.4.4. 碘

碘(占岩石圈的10^{-4}%)主要从智利硝石中所含的碘酸盐制得。用亚硫酸氢钠还原富集的碘酸盐溶液就析出单质碘:



$$2IO_3^- + 5HSO_3^- \longrightarrow 3HSO_4^- + 2SO_4^{2-} + H_2O + I_2$$

25.4.5. 砹

砹的21个同位素中,寿命最长的是^{210}At(8.3小时)和^{211}At(7.21小时)。用高能量α粒子轰击冷却的^{209}Bi靶,然后在600~900K温度下进行真空蒸馏,就可从这个靶中分离出砹211。因为砹的半衰期短,活性高,故只能用痕量方法研究砹的化学。尽管困难很多,至少砹的四种氧化态已被确定,它们和碘非常类似。单质砹能被有机溶剂萃取,At^-能和AgI共沉淀。氧化态为+5的At可由难溶碘酸盐作载体带出,至少有一种在0和5之间的其它氧化态存在于水溶液之中,可能为AtO^-或AtO_2^-。

25.5. 卤素的反应

大多数金属都和所有的卤素直接化合,尤其易于和氟化合。一些非金属也能与卤素反应:



$$H_2 + X_2 \longrightarrow 2HX$$



$$2P(As) + 3X_2 \longrightarrow 2PX_3(AsX_3)$$

卤素的活泼性随原子序数的递增而减小。与溴和碘相比，氟、氯常能使金属或非金属氧化至更高的氧化态，特别是氟、氯则较差。例如，氟和氯两者能使磷和砷的电荷数升高至+5，形成如 PCl_5 和 AsF_5 之类的化合物。氟能使硫变为 SF_6，而氯能使硫变成 SCl_2，溴则只能使硫生成 S_2Br_2。从单质化合成 SF_6 时，各项能量变化表示于图 25.6. 中。在生成 SF_6 过程中，释放能量较大，除 F_2 分子本身中的键以外，氟比任何卤素所形成的键都强。另一方面，因氟的离解能只有 155 kJ·mol^{-1}，尽管硫的 sp^3d^2 价态杂化需相当的能量，然而，总可得到净结合能，氯离解成原子比氟难，故氯和硫生成的键较弱，在生成 SCl_6 时没有足够的能量可补偿价态的激发能，因而这种化合物尚未发现。

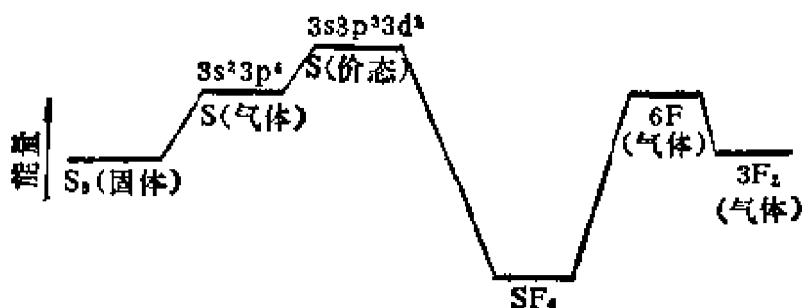


图 25.6. 由单质生成 SF_6 的能量变化

原子序数较低的卤素能氧化存在于溶液中或晶体晶格中的另一种原子序数较高的卤素离子：



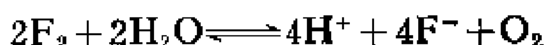
$$Cl_2 + 2Br^- \longrightarrow Br_2 + 2Cl^-$$

卤素分别与水的反应，也说明了它们的氧化能力是随原子序数递增而减弱。对于反应



$$4H^+ + O_2 + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \quad E^0 = +0.81V$$

既然 E^0，$F_2/2F^-$ 是 +2.87V，则对反应

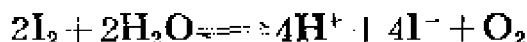


$$2F_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4F^- + O_2$$

而言，其氧化还原电位就为+2.06V。它相当于标准自由能变化

ΔG 为 $-798\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，因此，氟能从水中置换出游离氧。

因为 E^0, $I_2/2I^-$ 是 $+0.53\text{V}$，反应



$$2I_2+2H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + 4I^- + O_2$$

的氧化还原电位就为 -0.28V，它相当于标准自由能变化 ΔG 为 $+105\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。这里的反应是反向进行的，即氧能使碘离子氧化为碘。用氯和溴使水氧化形成氧在热力学上是可能的，但由于其活化能很高，故另一过程随即发生：



$$X_2+2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^- + HOX$$

上述反应当然主要取决于 pH 值，因此，加入碱有利于生成卤化物和次卤酸盐。

25.6. 卤素互化物

卤素互化物是在镍管中，使卤素直接化合制得，反应条件不同，所得产物也不同，例如：



$$Cl_2+F_2(\text{等体积}) \xrightarrow{470K} 2ClF$$



$$Cl_2+3F_2(\text{过量 }F_2) \xrightarrow{550K} 2ClF_3$$

用氮稀释的溴蒸气和限量的氟反应，主要得到 BrF_3，用过量 F_2 时，则主要产物为 BrF_5。表 25.3 列出了 11 种卤素互化物，并把它们分成四类。对一个以上同类型化合物而言，随着两种卤素的电负性差值的增大，所形成的化合物沸点也升高。以 BrF_5 和 IF_5 之间的沸点上升为最多。虽然，有多卤素离子 $ClIBr^-$ 和 $FICl_3^-$ 存在，但含三种元素或四种元素的卤素互化物，尚不得而知。

在物理性质方面（图 25.7），AX 型卤素化合物与卤素本身相似；当电负性有显著差异时，AX 与卤素间的差异必然增大。通常，含氟化合物比含氯以及卤族下方的元素的化合物更易挥发。

双原子化合物的热稳定性，按 IF>BrF>ClF>ICl>IBr>

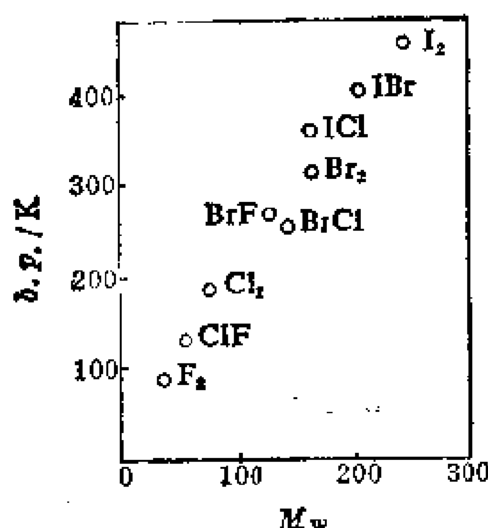
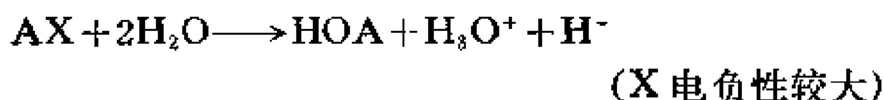


图 25.7. 卤素和卤素互化物的分子量和沸点的关系

BrCl 的次序降低， 这也和两种原子间电负性差值的次序相对应。键的极性愈强，分子的热稳定性也愈大。在气体分子中，两原子间电负性相差越大，则键长越小于两个共价半径的总和(表25.3)。

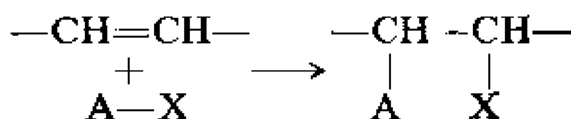
AX 化合物常使金属形成混合的卤化物。因为 A—X 键能比 X—X 键能小，(X 是电负性较大的元素)，故卤素互化物比卤素单质更易发生反应。通常，这些卤素互化物的水解反应按如下的方式进行：



$$AX+2H_2O \longrightarrow HOA+H_3O^++H^-$$

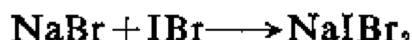
(X 电负性较大)

它们和烯烃生成加成化合物：



$$\begin{matrix}-CH{=}CH- \\ + \\ A{-}X\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}-CH-CH- \\ | \quad\;\; | \\ A \quad\;\; X\end{matrix}$$

和碱金属卤化物的反应常与上述反应相似：



$$NaBr+IBr \longrightarrow NaIBr_2$$

在 AX_3 化合物中，ClF_3 最活泼，但在合成工作方面，BrF_3 更有用处，这种液体具有较高的电导：

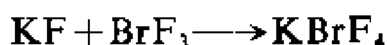


$$2BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^++BrF_4^-$$

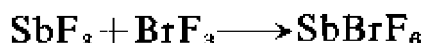
表 25.3 卤素互化物

AX型	ClF	BrF	IF	BrCl	ICl	IBr
m.p./K	117.5	240	歧化	207	300.5	314
b.p./K	173	293		278	370—3	389
核间距离/pm	162.8	175.6	190.8	213.8	232.1	248.5
AX_3型	ClF_3		BrF_3	IF_3		I_2Cl_6
形状	T形		T形			平面形
	C_{2v}		C_{2v}			D_{2h}
A—X距离/pm	169.8		181.0			238
	159.8		172.1			268
键角X—A—X	87.5°		86.25°			84°, 94°
m.p./K	196.8		281.9	黄色固体		离解
				245K分解		384
AX_5, AX_7型	ClF_5		BrF_5	IF_5		IF_7
形状	正方锥体		正方锥体	正方锥体		五角双锥体
	C_{4v}		C_{4v}	C_{4v}		D_{5h}
A—X距离/pm	162-		168.9	184.4		178.6
	172		177.4	186.9		185.8
键角X—A—X			84.8°	81.9°		
m.p./K	170		212.6	282.5		277.9升华
b.p./K	260		314.4	377.6		

它是一种有价值的氟化剂，可使许多金属、金属氧化物以及许多金属氯化物、溴化物和碘化物转变为氟化物。一些金属氟化物溶于 BrF_3 中则得到四氟亚溴酸盐：



或六氟溴酸盐：

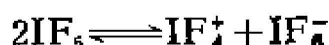


三氟化氯则不生成这些相应的化合物。ClF_3 和 BrF_3 两者均具有高的气化熵，它暗示着液体中有缔合作用，ICl_3 的活泼性远比其它两个 AX_3 化合物为小。AX_3 型化合物热稳定性的顺序是：



三氯化碘的晶体表现出独特的结构，它是由平面对称的二聚分子所组成，分子间相隔正常的范德华距离。每个 I_2Cl_6 分子内部，末端的 I—Cl 键与在 ICl 分子中的键长相似，但 I—Cl 桥键则较长。

在 AX_5 化合物中，五氟化溴是最活泼的，激烈作用的程度类似 ClF_3。制备氟化物时，如用未经稀释的 BrF_5 则反应太激烈。液体 IF_5 是良导体：



在 IF_5 的沸点时，它和 KI 反应得到 KIF_6。

七氟化碘，是仅有的 AX_7 型化合物，它能在 520～540K 时，由 IF_5 和 F_2 加热制得。它激烈的氟化作用可与 ClF_3 以及 BrF_5 相比拟。IF_7 是不常见的五角双锥体。

已知有几种氟氧化物。ClO_2 和 F_2 反应，得到氟二氧化氯（氟化氯酰）ClO_2F。用 BrF_3 与氯酸钾作用也可制备这种化合物：



ClO_2F 和 BF_3 或 SbF_5 能生成固体加成物，它们可看成是氯𬭩离

子的盐 (Chloronium Salts)[①]$ClO_2^+BrF_4^-$ 和 $ClO_2^+SbF_6^-$。氟三氧化氯(氟化高氯酰)ClO_3F，能够用高氯酸盐和氟基磺酸加热制得。和活泼的 ClO_2F 不同，ClO_3F 是一种无色、惰性的、热稳定的气体。ClO_3F 结构上是以氯原子为中心的四面体分子。在低温下，直接氟化 BrO_2 能制得 BrO_2F。由下列反应可制得 IO_2F 和 IO_3F：



$$2I_2O_5+2F_2\xrightarrow{HF}4IO_2F+O_2$$



$$2HIO_4+2F_2\xrightarrow{HF}2IO_3F+2HF+O_2$$

25.6.1. 多卤离子

在溶液或晶体盐中的卤素离子常能与卤素或卤素互化物反应：



$$KI+I_2\rightleftharpoons KI_3$$



$$CsBr+IBr\rightleftharpoons CsIBr_2$$

许多多卤化物的结晶含有溶剂分子，除去溶剂分子时常导致多卤化物分解。



$KI_3\cdot H_2O$　　$KI_7\cdot H_2O$　　$CsI_{10}\cdot 2C_6H_6$　　$HICl_4\cdot 4H_2O$

多卤化物不稳定易分解成一卤化物和卤素或卤素互化物，多卤离子中较轻的卤素原子则留在金属卤化物中：



$$CsICl_2\xrightarrow{加热}CsCl+ICl$$

产物不是 CsI 和 Cl_2，大概是因为 CsCl 的晶格能较高，故对前一反应过程非常有利。对同种金属所生成的三卤化物而言，按离解压所建立的热稳定性顺序是：



$$I_3^->IBr_2^->ICl_2^->I_2Br^->Br_3^->BrCl_2^->Br_2Cl^-$$

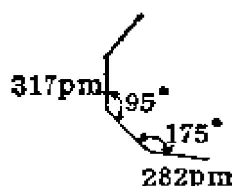
多卤阴离子的结构很有趣。三卤化物几乎是接近直线：

---

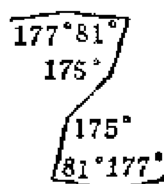
① 仿照 Nitronium 译为硝鎓离子，故将 Chloronium 译为氯鎓离子。译者注。



α在171～179°范围以内。奇怪的是I_3^-和Br_3^-离子两者稍不对称：ab≠bc。在$KICl_4\cdot H_2O$中的ICl_4^-离子和$KBrF_4$中的BrF_4^-离子都是四方形的，但在NMe_4I_5中I_5^-则近似于L形：



化合物Cs_2I_8中有一个Z形的I_8^{2-}离子：



应用于多卤离子的L.C.A.O.方法指出键角不是～90°就是～180°，因为，只有不同原子的p函数才可能很好地重叠。

多卤阳离子也是已知的。例如：它们就存在于化合物$BrF_2^+SbF_6^-$、$IF_4^+SbF_6^-$和$ICl_2^+SbCl_6^-$中。在最后一种化合物中的阳离子，其Cl—I—Cl夹角为95°，也可能主要由于p轨道的重叠所致。

形式上与多卤离子相应的酸常是不能制备的，但橙黄色水合物$HICl_4\cdot 4H_2O$却能从ICl_3溶于HCl水溶液中结晶析出。这种溶液可溶解RbF和CsF得到$RbFICl_3$和$CsFICl_3$。

25.7. 氧 化 物

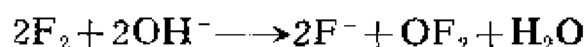
卤素的氧化物有19种。氟的氧化物称为氧的氟化物更适当。

表 25.4　卤素氧化物的性质

化合物	m.p./K	b.p./K	形状	X—O/pm	键角
OF_2	49.4	127.9	角形的 C_{2v}	140.5	103°
O_2F_2	119	(216)			
O_4F_2	82				
Cl_2O	153	275	角形的 C_{2v}	170	110°
ClO_2	214	283	角形的 C_{2v}	149	118°
$ClOClO_3$	156	317			
Cl_2O_6	277	476			
Cl_2O_7	182	354			
Br_2O	255				
BrO_2	d				
BrO_3	d				
I_2O_5	d				

25.7.1. 氟

OF_2 这个无色气体，是用 F_2 和 2% NaOH 溶液作用制得：



$$2F_2+2OH^- \longrightarrow 2F^- + OF_2 + H_2O$$

但它在 NaOH 过量的情况下即水解：



$$OF_2+2OH^- \longrightarrow O_2 + 2F^- + H_2O$$

OF_2 的化学键本质上是共价键，因为氧和氟的电负性相近，它的结构如表 25.4 所示。氧近似地呈 sp^3 杂化的价态（四面体），但在 OF_2 中，因为成键电子对之间的斥力比独对电子引起的斥力小(5.2)，故 F—O—F 角比四面体角小。OF_2既不是爆炸物也不是一种酸酐；但极毒。用包括 OF_2 光解作用在内的母体分离技术，曾观察到 OF 基团。

通过氧-氟混合物的低压放电作用，在 108K 温度时，产生 O_2F_2 橙红色固体；在 150K 以上，则分解成组成元素。在更低温下，能以类似方法制得 O_4F_2。也已报导不同化学计量的其它氟-氧化

合物。以 O_3F_2 为例，目前，可认为是 O_2F_2 和 O_4F_2 的混合物。

25.7.2. 氯

橙色的一氧化二氯 Cl_2O 是将 Cl_2 通入沉淀出来的 HgO 而制得：



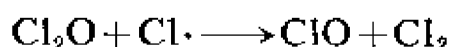
$$2Cl_2+2HgO \longrightarrow HgO\cdot HgCl_2+Cl_2O$$

在它的沸点 275K 时，Cl_2O 液体能进行蒸馏，但在更高温度下，其气体要爆炸。由于电子紧密地靠近氧原子，故成键电子对间的斥力比氟化氧中的斥力大，Cl_2O 分子为 V 形。这个化合物形式上是次氯酸的酸酐。

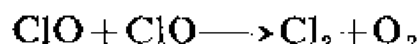
Cl_2O 的光化学分解过程已证明是通过自由基的连锁反应进行的：



$$Cl_2O+h\nu \longrightarrow ClO+Cl\cdot$$



$$Cl_2O+Cl\cdot \longrightarrow ClO+Cl_2$$



$$ClO+ClO \longrightarrow Cl_2+O_2$$

具有已知结构 $OClClO_2$ 的 Cl_2O_3，已证实它是在 195K 时 ClO_2 光解作用的产物。

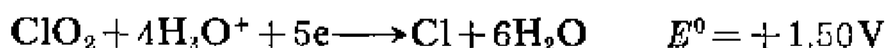
制备二氧化氯 ClO_2 最好是用干燥的氯气处理在 360K 的氯酸银，然后冷却使 ClO_2 凝结：



$$2AgClO_3+Cl_2 \longrightarrow 2AgCl+2ClO_2+O_2$$

ClO_2 为气体，生成二聚物的趋势很小，它表现为顺磁性，这与它是单分子 ClO_2 是一致的。在这个分子中的键明显地短于 Cl_2O 中的键，具有很大程度的双键特征。

这个奇数电子分子很活泼，甚至在 170K 时，也能发生爆炸，当温热时，如不稀释，这个气体就要爆炸。它是强氧化剂，因为



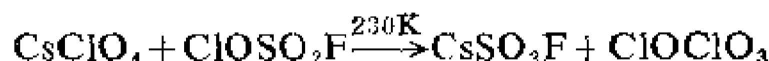
$$ClO_2+4H_3O^++5e \longrightarrow Cl+6H_2O \qquad E^0=+1.50V$$

ClO_2 气体可看作是混合酸酐：



$$2ClO_2 + 2OH^- \longrightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O$$

高氯酸氯盐可用下列反应制备:



$$CsClO_4 + ClOSO_2F \xrightarrow{230K} CsSO_3F + ClOClO_3$$

在 273K 时,用 ClO_2 与经臭氧处理的氧相混合可制得六氧化二氯 Cl_2O_6。它是一种深红色液体,比 ClO_2 不易爆炸,和碱反应得到氯酸盐和高氯酸盐:



$$Cl_2O_6 + 2OH^- \longrightarrow ClO_3^- + ClO_4^- + H_2O$$

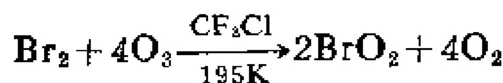
虽然,在四氯化碳中的分子量和分子式 Cl_2O_6 一致,但其水溶液的弱顺磁性说明它部分离解成 ClO_3。$Cl_2O_6 \longrightarrow 2ClO_3$ 的离解能仅有 $6kJ \cdot mol^{-1}$。

在低温时用 P_2O_5 使高氯酸脱水,然后将产物蒸馏可制得七氧化二氯 Cl_2O_7。它是无色油状的液体;作为氧化剂的能力不像氯的其它氧化物那样强。它是高氯酸的酸酐。其气体分子具有$O_3ClOClO_3$ 的结构。Cl_2O_7 比氯的其它氧化物具有更大的热力学稳定性。

25.7.3. 溴

一氧化二溴 Br_2O 是深棕色固体,其制备方法与 Cl_2O 相类似。它形式上是次溴酸的酸酐。

二氧化溴 BrO_2 在 230K 以下是黄色固体;在 230K 以上则不稳定。在碳氟化合物溶剂中,使 Br_2 定量地进行臭氧分解可制得 BrO_2。



$$Br_2 + 4O_3 \xrightarrow[195K]{CF_3Cl} 2BrO_2 + 4O_2$$

它的爆炸性比 ClO_2 小,在 $5M$ 碱溶液中,水解就得到溴化物和溴酸盐:



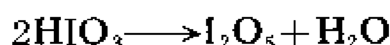
$$6BrO_2 + 6OH^- \longrightarrow Br^- + 5BrO_3^- + 3H_2O$$

在 260K 和 290K 之间,使溴和氧的混合物,进行辉光放电,可

制得一种白色的结晶，它在 200K 以下稳定，这就是 BrO_3。

25.7.4. 碘

碘唯一真正的氧化物是五氧化二碘 I_2O_5，它是在干燥空气流中，于 500K 时，使碘酸脱水制得：



$$2HIO_3 \longrightarrow I_2O_5 + H_2O$$

在 650K 以上，白色粉末的 I_2O_5 分解成碘和氧。它是一个很强的氧化剂。反应



$$I_2O_5 + 5CO \longrightarrow I_2 + 5CO_2$$

在 340K 下是定量地进行，因此它可用以测定气体混合物中的 CO。实验式为 I_2O_4 和 I_4O_9 的氧化物，其结构还不清楚。

25.8. 含 氧 酸

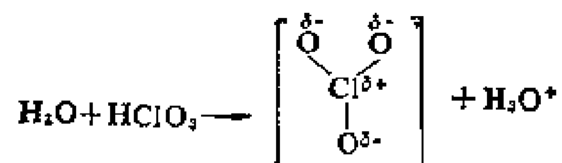
虽然，氟比氧的电负性更大，但近年来，已制得次氟酸。

卤素的含氧酸

HOF	HOCl	HOBr	HOI*
	$HClO_2^*$	$HBrO_2$	HIO_2
	$HClO_3^*$	$HBrO_3^*$	HIO_3
	$HClO_4$	$HBrO_4$	HIO_4
			$H_7J_3O_{14}$
			H_6IO_8

* 已知只存在于水溶液中。

在氯、溴和碘的化合物中，在含氧酸的阴离子中，与氧原子相比卤素原子为正，而氧原子则以 δ^- 表示：



$$H_2O + HClO_3 \longrightarrow \left[\begin{array}{c} O^{\delta-} \quad O^{\delta-} \\ Cl^{\delta+} \\ | \\ O^{\delta-} \end{array} \right]^- + H_3O^+$$

随着卤素原子电荷数由 +1 增加至 +7，含氧酸的(i)热稳定性增加

(ii)氧化能力减少(iii)酸的强度增强。

高碘酸是例外，它比碘酸具有更强的氧化性：

	Cl	I
E^0, $HOX/\frac{1}{2}X_2/V$	+1.63	+1.45
E^0, $HXO_3/\frac{1}{2}X_2/V$	+1.47	+1.19
E^0, $HXO_4/\frac{1}{2}X_2/V$	+1.34	+1.38

溴酸是特别强的氧化剂(E^0, $HBrO_3/\frac{1}{2}Br_2=+1.52V$)。高溴酸是近代才发现的。前面已讨论过，随着卤素的电荷数增加，其含氧酸阴离子的稳定性增大。

25.8.1. 次卤酸

次卤酸都是弱酸($pK_a\sim8$)，它们主要存在于溶液中；实际上，HOI 更正确地应看成是氢氧化碘。次卤酸的水溶液除 HOF 外，都可用沉淀出来的 HgO 在水中和卤素进行摇荡而制得：



$$2X_2+2HgO+H_2O\longrightarrow HgO\cdot HgX_2+2HOX$$

次氯酸钠在工业上用作棉织物的漂白剂，它是电解盐水时搅拌电解质，使阳极和阴极产物混合而制得的，在阴极上，反应 $2H^++2e\longrightarrow H_2$ 使 OH^- 浓度增加，与此同时，在阳极上，反应 $2Cl^-\longrightarrow Cl_2+2e$ 则放出 Cl_2。这些产物相互作用：



$$Cl_2+2OH^-\longrightarrow OCl^-+Cl^-+H_2O$$

致使溶液中的 NaOCl 成分逐渐增加，而并无氯气放出。

纯 HOF 可通过冰的氟化反应制得。

次卤酸根离子不稳定易歧化：



$$3OX^-\longrightarrow XO_3^-+2X^-$$

因为，次氯酸盐进行反应的活化能相当大，故只有在热溶液中才能

迅速转变成 ClO_3^-。对次溴酸根 OBr^- 而言，在 325K 左右才能快速转变，而次碘酸根 OI^- 则在室温下就能转变。

25.8.2. 亚卤酸

在亚卤酸中，对亚氯酸 $HClO_2$ 了解得最多，它只存在于溶液中。它的酸性比次氯酸强（pKa～2），最好用 ClO_2 和过氧化物反应来制取亚氯酸盐：



$$Na_2O_2 + 2ClO_2 \longrightarrow 2NaClO_2 + O_2$$

碱金属亚氯酸盐受热就转变为氯化物和氯酸盐：



$$3NaClO_2 \longrightarrow 2NaClO_3 + NaCl$$

在碱性介质中，亚卤酸盐就发生歧化作用：



$$2XO_2^- \longrightarrow XO_3^- + XO^-$$

25.8.3. 卤酸和卤酸盐

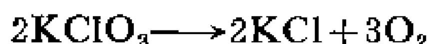
氯酸和溴酸只能得到它们的水溶液，但用发烟硝酸氧化碘时，则 HIO_3 以白色结晶析出。这些酸都是强氧化剂和相当强的酸（pKa～−2）。

碱金属的氯酸盐远比其溴酸盐和碘酸盐易溶解。碱金属氯酸盐可电解热的氯化物溶液简便地制取。在 343～348K 时，电解 KCl 溶液（25%）直至氯酸盐饱和，然后冷却，$KClO_3$ 就结晶析出。

氯酸盐结晶含有三角锥体的 ClO_3^- 离子。表面上，氯的电荷数为 +5 价，与氮类似能形成 σ 键。但这里每个O配位体给出一对孤对电子，与氯 3d 轨道相重叠，并形成 π 键，因而负电荷又返给了氯。

碘酸钠 $NaIO_3$ 晶体具有斜方晶系的对称性，并有独立的 IO_3^- 离子存在。碘酸盐呈 CsCl 型晶体结构，氯酸盐和溴酸盐则为 NaCl 型晶体。结晶的碘酸 HIO_3，在其斜方 α 型晶体中，看来有单个的四面体分子存在。

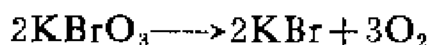
碱金属卤酸盐的热分解是复杂的：



$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$



$$或\ 4KClO_3 \longrightarrow 3KClO_4 + KCl$$



$$2KBrO_3 \longrightarrow 2KBr + 3O_2$$

较重金属的溴酸盐分解成氧化物、溴化物和氧的混合物，其它金属的溴酸盐则生成氧化物、溴和氧。碱金属碘酸盐分解成高碘酸盐和碘化物，其它的碘酸盐的分解反应与溴酸盐类似。

25.8.4. 高卤酸

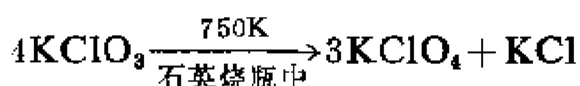
当高氯酸盐和浓 H_2SO_4 在 1～3k*Pa* 压力下，加热时可蒸馏出无色油状液体的高氯酸。热的浓高氯酸液体在痕量还原剂特别是碳的化合物存在时易于爆炸。冷的高氯酸水溶液和 Zn 或 Fe 作用则放出氢，而高氯酸根离子并未还原：



$$Zn + 2HClO_4 \longrightarrow Zn(ClO_4)_2 + H_2$$

高氯酸能强烈地电离（p*K*a～－11）。四面体 ClO_4^- 离子是阴离子中最难被极化的离子，高氯酸根离子不与溶液中存在的阳离子生成络合物，所以多用于调节溶液的离子强度。高氯酸有许多结晶水化物，其中一水化物结晶是由 H_3O^+ 和 ClO_4^- 组成的，它与 NH_4ClO_4 是同晶型的。而二水化物则含有 $H_5O_2^+$ 和 ClO_4^- 离子。

控制反应条件，可用氯酸盐加热制得高氯酸盐：



$$4KClO_3 \xrightarrow[\text{石英烧瓶中}]{750K} 3KClO_4 + KCl$$

在高电流密度下，使冷的氯酸盐电解氧化也可制备高氯酸盐。残留的氯酸盐可用 HCl 分解除去，因 HCl 不与 ClO_4^- 离子反应。用分步结晶法可分离出高氯酸钾。高氯酸盐常与高锰酸盐和高铼酸盐同晶型。大多数高氯酸盐易溶于水，但钾、铷、铯和铵的高氯酸盐都难溶于水。

高溴酸和高溴酸盐是在研究 $^{83}SeO_4^{2-}$ 的 β 衰变中首次得到的。

目前已能在水溶液中，使溴酸根离子电解氧化、或利用 XeF_2 氧化溴酸根离子、或在强碱性溶液中用氟来氧化溴酸根离子以得到高溴酸根离子。

由于仲高碘酸(一缩原高碘酸) H_5IO_6 的稳定性，使高碘酸的情况更为复杂。例如，当氯气流通入沸腾的含有过量苛性钠的碘溶液时，就产生一种白色沉淀 $Na_2H_3IO_6$



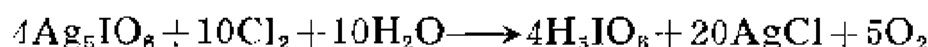
$$18NaOH + I_2 + 7Cl_2 \longrightarrow 2Na_2H_3IO_6 + 14NaCl + 6H_2O$$

这个沉淀悬浮液和 $AgNO_3$ 溶液作用，则得到黑色仲高碘酸银沉淀：



$$Na_2H_3IO_6 + 5AgNO_3 \longrightarrow Ag_5IO_6 + 2NaNO_3 + 3HNO_3$$

把氯通入仲高碘酸银的悬浮液，要避免氯过量，将通氯后所得的溶液过滤就得到仲高碘酸 H_5IO_6 的结晶：



$$4Ag_5IO_6 + 10Cl_2 + 10H_2O \longrightarrow 4H_5IO_6 + 20AgCl + 5O_2$$

H_5IO_6 的无色结晶含有八面体的分子，约对应于 sp^3d^2 杂化，形成第二 π 键。在 373K 时，在真空中加热 H_5IO_6 就得到 HIO_4。这个酸是一种强氧化剂。HIO_4 在水溶液中又重新变成 H_5IO_6，它较弱地电离：



$$H_5IO_6 \rightleftharpoons H^+_{aq} + H_4IO_6^- \qquad pK_a = +3.3$$

$H_4IO_6^-$ 离子和 IO_4^- 在溶液中建立平衡：



$$H_4IO_6^- \rightleftharpoons IO_4^- + 2H_2O$$

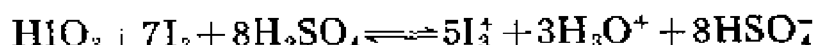
总之，高碘酸盐有四种类型的化学式：

KIO_4	对应的酸偏高碘酸	HIO_4
$Na_4I_2O_9$	对应的酸二中高碘酸	$H_4I_2O_9$
$Pb_3(IO_5)_2$	对应的酸中高碘酸	H_3IO_5(假设的)
Ag_5IO_6	对应的酸仲高碘酸	H_5IO_6

这些盐与这些酸相似也是强氧化剂，能使 Mn^{+2} 氧化成 MnO_4^-，碘化物氧化为碘。

25.9. 卤素和卤素互化阳离子

用电导和冰点降低测定法，已经证实I_3^+和I_5^+存在于100% H_2SO_4中。当I_2和HIO_3以摩尔比7:1溶解于100%硫酸时就建立下列平衡：



$$HIO_3+7I_2+8H_2SO_4 \rightleftharpoons 5I_3^+ +3H_3O^+ +8HSO_4^-$$

即使加入更多的I_2时，电导也保持不变，这显然是由于生成了I_5^+。190K时，I_5^+在氟磺酸中的深棕色溶液，在240nm，270nm 345nm和450nm上有吸收峰。而I_3^+的红棕色溶液，则在305nm和470nm上有吸收峰。

用$S_2O_6F_2$氧化I_2在HSO_3F中的溶液时，得到顺磁性的蓝色离子I_2^+。当$I_2/S_2O_6F_2$之比是2.0时，蓝色最深。



$$2I_2+S_2O_6F_2 \longrightarrow 2I_2^+ +2SO_3F^-$$

在吸收光谱中，它在410nm，490nm和640nm上有峰，但这些吸收峰，在HSO_3F中慢慢地消退，与此同时出现了305nm和470nm上的峰，显然是因为歧化作用的结果。



$$8I_2^+ +3SO_3F^- \longrightarrow I(SO_3F)_3+5I_3^+$$

I_2^+在HSO_3F中的新鲜溶液在接近这个酸(HSO_3F)的凝固点时变成亮红色。从分光、磁性和电导的测定，已经揭示了这个变化是由于生成I_4^{2+}而引起的。

$I_2^+[Sb_2F_{11}]^-$和$I_2^+[TaF_{11}]^-$的蓝色结晶，可用SbF_5和TaF_5分别和I_2作用制得。

已知也有溴的阳离子。棕色的Br_3^+，可用$S_2O_6F_2$在超酸(9.10)中氧化Br_2制得。进一步氧化，因生成Br_2^+，而变成樱红色。对猩红色固体$Br_2^+[Sb_3F_{16}]^-$作X射线全分析的结果，指出它含有键长213pm的Br_2^+离子。

Cl_3^+和Cl_2^+存在的证据是不充足的，但在200K时，由Cl_2、ClF

和 AsF_5 中已经制得黄色固体 $Cl_3^+[AsF_6]^-$；它在室温下快速地分解。

已经确定了一些三原子卤素互化阳离子，并得到 ClF_2^+，BrF_2^+，ICl_2^+ 和 Cl_2F^+ 的结构资料。它们全部是 V 形的；以在 $ClF_2^+[SbF_6]^-$ 中的 ClF_2^+ 离子为例，F—Cl—F 键角为 96°，Cl—F 键长为 158pm。Cl_2F^+ 离子是不对称的。在 $Cl_2F^+[AsF_6]^-$ 中，Cl—F 伸缩的拉曼频率为 744cm^{-1}，Cl—Cl 伸缩的拉曼频率为 528cm^{-1} 和535cm^{-1}。

进修读物

R. J. Gillespie and M. J. Morton, Halogen and Interhalogen Cations, Q. Rev., 25 (1971) 553.

T. A. O'Donnell, The chemistry of fluorine, Pergamon, Oxford, 1975.

A. J. Downs and C. J. Adams, The chemistry of Chlorine, bromine, iodine and astatine, Perganon Oxford, 1975.

V. Gutmann (Ed.), Halogen chemistry, Academic Press, New York, 1967.

E. W. Lawless and I. C. Smith, Inorganic high-energy oxidisers, Arnold, London, 1968.

H. J. Emeleus, The chemistry of the fluorine and its compounds, Academic Press, New York, 1969.

Z. E. Jolles (Ed.), Bromine and its compounds, Academic Press, New York, 1966.

E. Appelman, Nonexistent compounds, two case histories (BrO_4^- and HOF), Accounts Chem. Res., 6 (1973) 112.

第二十六章　卤化物和类卤化物

卤　化　物

26.1. 概　　述

26.1. 1. 卤化物的分类:

卤化物大体上可分成两大类:

(i) 低价金属离子生成的卤化物;

(ii) 由非金属以及由许多 B 族金属所生成的卤化物。

第一类包含具有三维离子晶格的盐型卤化物,它们是高 *m. p.* 和高 *b. p.* 的盐,熔融时是良导体。开头三类 A 族元素的大多数卤化物属于这一类。第二类包含挥发性的不导电的卤化物,它们通常具有分子晶格。有少数卤化物,例如铍和铝的卤化物则兼有上述每类卤化物的一些性质。

根据 I—IV族中开头三个元素的氯化物的沸点(表26.1.),就易于区分这两类卤化物。

表 26.1　氯化物的沸点

b. p. /K	*b. p.* /K	*b. p.* /K	*b. p.* /K
一氯化物	二氯化物	三氯化物	四氯化物
LiCl1650	$BeCl_2$760	$BCl_3$285	$CCl_4$349
NaCl1710	$MgCl_2$1670	$AlCl_3$456(升华)	$SiCl_4$330
KCl1650	$CaCl_2$1870	$ScCl_3$1270	$TiCl_4$409

实线左方的那些化合物是盐型氯化物;右方的那些则是共价型氯化物。位于框内的铍和铝的氯化物呈现离子型和共价型的两种特

性，第一个偏离子型，而第二个则偏共价型。固体氯化铝具有层状晶格结构，氯原子围绕铝原子配位形成一个高度畸变的八面体。但在 455K 时升华形成的蒸气中含有 Al_2Cl_6 分子，其中氯原子围绕铝原子形成四面体排列（图 15.2.）。只在加压下，才能使这个固体液化。

表 26.2 在熔点时，熔融氯化物的摩尔电导

(m.p./K)		摩尔电导/S	
一氯化物	二氯化物	三氯化物	四氯化物
LiCl(887)166	$BeCl_2$(678) 0.086	BCl_3(166)0	CCl_4(250)0
NaCl(1073)134	$MgCl_2$(987) 29	$AlCl_3$(466*)1.5×10^{-5}	$SiCl_4$(203)0
KCl(1043)104	$CaCl_2$(1055) 52	$ScCl_3$(1212)15	$TiCl_4$(243)0

* 在加压下

在锂的这一周期中，离子型至共价型卤化物的变化，是最不突出的。其中，氯化铍的沸点较氯化锂的沸点低 890K，而在下一周期中，氯化铝的升华点则较氯化镁的沸点低 1217K。

在这些化合物的熔点时，测定它们的摩尔电导，也呈现出刚才提到的由离子型至共价型特征的变化。附带地说，最难熔化的卤化物，当熔融时大都是最好的导体，通常主要是靠阳离子导电。

正如 $BeCl_2$ 所表明的那样，盐型的和挥发性的卤化物是没有严格界限的。形成 M^{2+}、M^{3+} 或 M^{4+} 离子的许多金属，则生成中间性质的卤化物。通常，这些化合物或者是层状晶格结构（$CdCl_2$，$FeBr_2$，BiI_3）或者是链状结构（$PdCl_2$）。

同种金属的一系列卤化物中，随着卤素原子的增大，共价性也增加，如 CaF_2 为离子型晶体，$CaCl_2$ 为略变形的金红石型结构，但 CaI_2 则具有 CdI_2 的层状晶格。可以预料氟化物倾向于盐型的结构，例如：AuF_3，TiF_3 和 PbF_4 为盐型而相应的氯化物却是挥发性的。氯化铁（III）则是一种兼有盐型和共价型特征的卤化物的例子。它是挥发性的（*b.p.* 588K），溶于有机溶剂，气态时为二聚分

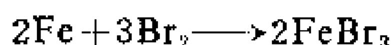
子，易水解，但熔融时，仍是电的良导体。

卤化物常常形成水合物，其性质与无水物不同。例如，用干法制得的许多M^{III}氟化物(如：AlF_3)是难溶的，但从溶液中所生成的水合物(如：$AlF_3 \cdot 3.5H_2O$) 则易溶于水。这是由于水分子配位在阳离子周围，大大地降低了晶格能，因而有利于形成溶液。

26.2. 制 备 方 法

当产物易于水解时，必须用干法制备。

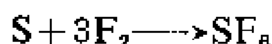
(i) 直接卤化是很普遍的方法，它适用于所有卤化物：



$$2Fe+3Br_2 \longrightarrow 2FeBr_3$$



$$Sn+2Cl_2 \longrightarrow SnCl_4$$

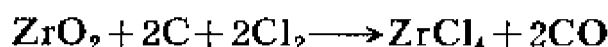


$$S+3F_2 \longrightarrow SF_6$$

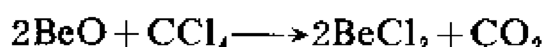
(ii) 氧化物或硫化物分别与碳和氯、或与四氯化碳、或与光气加热，这是通常制备非盐型金属卤化物的好方法：



$$Cr_2O_3+3C+3Cl_2 \longrightarrow 2CrCl_3+3CO$$



$$ZrO_2+2C+2Cl_2 \longrightarrow ZrCl_4+2CO$$



$$2BeO+CCl_4 \longrightarrow 2BeCl_2+CO_2$$

(iii) S_2Cl_2 和氯的混合物常能使氧化物甚至使硫酸盐转变为氯化物。这是制备镧系元素的三氯化物的普通方法：



$$4Lu_2O_3+9Cl_2+3S_2Cl_2 \longrightarrow 8LuCl_3+6SO_2$$

(iv) 氯和金属铀可结合成氯化物的混合物。把二氧化物UO_2和CCl_4在一起加热，可制得四氯化铀UCl_4：



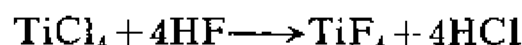
$$UO_2+CCl_4 \longrightarrow UCl_4+CO_2$$

可能是首先生成UCl_6，然后它再分解得到UCl_4。

(v) 用无水HF处理氯化物以制备氟化物：



$$CrCl_3+3HF \longrightarrow CrF_3+3HCl$$



$$TiCl_4+4HF \longrightarrow TiF_4+4HCl$$

或以 $SbCl_5$ 作催化剂，用 SbF_3 处理共价卤化物：

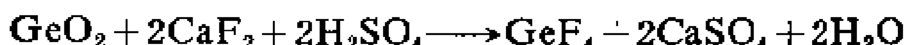


$$SiCl_4 \longrightarrow SiF_4,\ BCl_3 \longrightarrow BF_3$$

也可用氧化物与 CaF_2 或与 CaF_2 和 H_2SO_4 的混合物在一起加热：



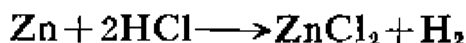
$$ZrO_2 + 2CaF_2 \longrightarrow 2CaO + ZrF_4$$



$$GeO_2 + 2CaF_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow GeF_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

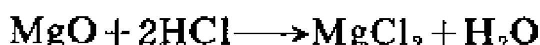
因为不水解的卤化物，不是离子型的，就是不溶物，故可用湿法制备。这些产物常起水合作用。

(i) 可将金属溶于氢卤酸的水溶液中：

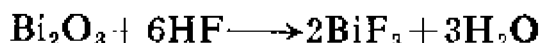


$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

(ii) 可将氧化物或氢氧化物溶于氢卤酸中：

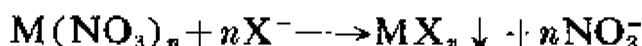


$$MgO + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2O$$



$$Bi_2O_3 + 6HF \longrightarrow 2BiF_3 + 3H_2O$$

(iii) 不水合的金属卤化物，常用沉淀法制备：



$$M(NO_3)_n + nX^- \longrightarrow MX_n \downarrow + nNO_3^-$$

不溶的卤化物包含 Ag^+、Cu^+、Au^+ 和 Tl^+ 离子的氯化物和溴化物，Pb^{2+}、Pt^{2+} 和汞(I)离子 Hg_2^{2+} 的氯化物和溴化物。上述这些金属的碘化物以及 HgI_2、PdI_2、BiI_3 和 AuI_3 也都是不溶的。

从相应的氯化物溶液中，可以把某些离子沉淀成氟化物，例如：Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Pb^{2+} 和 Cu^{2+}、Al^{3+} 的氟化物；但 AgF、Hg_2F_2 和 TlF 是可溶的。

26.3. 卤化物的结构

26.3.1. AB 型的结构

碱金属卤化物不是 NaCl 型(6:6)就是 CsCl 型(8:8) 的结构(图 7.11 和 7.12)。

按离子半径比 r_+/r_-：

KF	RbF	CsF
0.98	1.09	1.24

这些化合物的结构应为 8:8 配位（较高的配位和总的电中性是不一致的），但它们却是 6:6NaCl 型结构。铵的氯化物、溴化物、碘化物都具有两种结构型式，在各种化合物相应的转变温度以下，以 CsCl 型结构为稳定，在转变温度以上，则以 NaCl 型结构为稳定，转变温度是：

NH_4Cl	NH_4Br	NH_4I
457K	410K	256K

在低温下，NH_4Br 和 NH_4I 还有第三种形式——四方晶体。氢键使 NH_4F 成纤维锌矿型结构（图 7.17）。卤化铜(I)具闪锌矿型结构。

26.3.2. AB_2 型的结构

二氟化物常具有萤石型或金红石型结构。大的离子，如 Hg^{2+}、Sr^{2+}、Pb^{2+} 和 Ba^{2+} 生成萤石型（8:4）晶格（图 7.19）。较小的 Ni^{2+}，Co^{2+}，Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 阳离子则产生金红石型（6:3）结构（图 7.20），大的正二价金属阳离子所形成的某些氯化物和溴化物的晶体是离子型的。$CaCl_2$ 具有变形的金红石型结构，四个 Cl^- 离子距 Ca^{2+} 276pm，两个 Cl^- 离子距 Ca^{2+} 270pm。而 CaI_2 则具有和 CdI_2（图 7.22）一样的层状晶格。

在 $PbCl_2$ 中，铅离子在三棱柱的中心，六个 Cl^- 离子位于棱角上，另三个 Cl^- 则在三个面心的外面。$SrBr_2$ 具有类似的结构。但大多数二卤化物形成层状晶格。$CdCl_2$ 可认为是 NaCl 型结构，但 Cl 原子间的八面体空穴中有一半是空的（图 26.1）。

CdI_2 可认为是六方密堆积的碘离子所构成的，其中仅有半数的八面体的空穴为镉离子所充满。

具有层状结构的其它卤化物是：

$CdCl_2$ 型：$FeCl_2$、$CoCl_2$、$NiCl_2$、NiI_2、$ZnCl_2$、$MnCl_2$

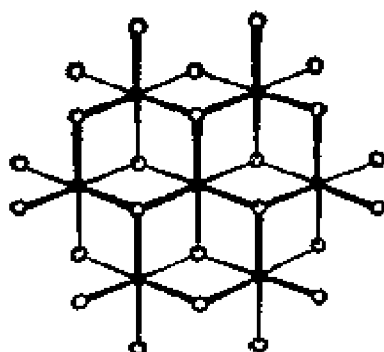


图 26.1. $CdCl_2$ 的八面体排列

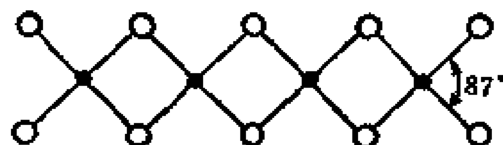


图 26.2. $PdCl_2$ 的链状结构

CdI_2 型: CaI_2、MgI_2、PbI_2、MnI_2、$MgBr_2$、$FeBr_2$

化合物 $PdCl_2$(图 26.2)、$CuCl_2$ 和 $CuBr_2$ 具有链状结构。

经充分鉴定的 PbFCl 具有一种有趣的层状晶格(图 26.3)。具有类似结构的其它化合物是 PbFBr 和某些氯氧化物如 LaOCl 和 BiOCl, 其中 O^{2-} 离子代替了同样大小的 F^- 离子位置。

26.3.3. AB_3 型的结构

许多镧系元素和锕系元素的三氟化物具有略微畸变的三氧化铼型结构(图 7.23)。例如: CeF_3、PrF_3、NbF_3、ScF_3、EuF_3、AcF_3、UF_3 和 NpF_3。

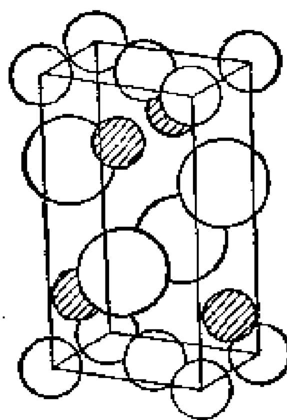


图 26.3. PbFCl 的晶胞

三氟化铋具有 CaF_2 型结构, 在棱边的中点有 12 个附加氟原子, 晶胞中心有一个氟原子(图 7.25)。

镧系、锕系元素的氯化物和溴化物通常具有 $PbCl_2$ 一样的结

构，但有三分之一的棱柱体缺少金属离子，例如 $LaCl_3$、$CeCl_3$、$NdCl_3$、$LaBr_3$、$CeBr_3$、$AcCl_3$、$NpCl_3$。

$CrCl_3$ 的结构(图 26.4)相当于在 $CdCl_2$ 型结构中，Cd 原子有三分之一的位置未充满。结晶体 $AlCl_3$ 的结构与 $CrCl_3$ 类似。

BiI_3 结构类似 CdI_2。前者也可认为是碘原子密堆积的结构，而八面体中仅三分之一的空穴被充满。具有这种结构的其它例子是 SbI_3、AsI_3、$FeCl_3$ 和 $CrBr_3$。

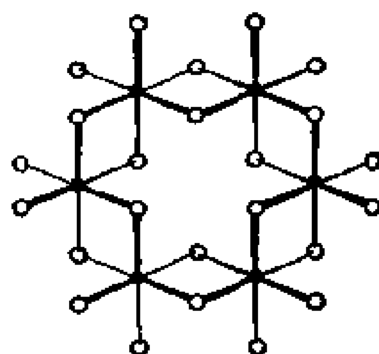


图 26.4. $CrCl_3$ 八面体的排列

26.4. 含单分子的卤化物

B, C, N, O, Si 和 S 以及 IVB, VB 和 VIB 元素的卤化物是由有限的分子组成的。GeI_4 和 SnI_4 也含有四面体的单分子。Al_2Br_6 分子存在于溴化铝中。PCl_5 和 PBr_5 是有趣的；前者含有四面体的 PCl_4^+ 离子和八面体的 PCl_6^- 离子，后者含四面体的 PBr_4^+ 离子和 Br^- 离子。

六氯化钨和六氟化铀为由氯原子形成的变形六方密堆积，其中八面体的空穴仅有六分之一为金属原子所充满。

26.5. 蒸气态中的卤化物分子

在卤化物蒸气中，自由分子的形状决定于电子对之间相互的斥力，可能与其固体结构中原子的排列很少有关系。气态中分子的形状主要取决于电负性小的元素的电子构型。例如，PCl_5 分子就是三角双锥体，AsF_3 为三角锥分子(C_{3v})。氯化铝在稍高于其 *b.p.* 的蒸气中主要以 D_{2d} 对称性的二聚物 Al_2Cl_6 存在(图 15.2)。

三卤化金是具有 D_{2h} 对称性的平面二聚物(图 38.5.)。

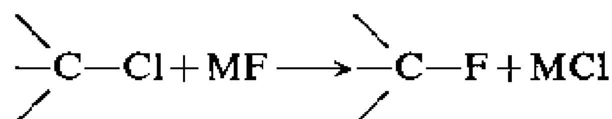
26.6. 生 成 焓

碱金属卤化物中,其氟化物有最负的生成焓,这是由于 F_2 分子的离解热低而化合物本身的晶格能高所引起的。在氟化物中,生成焓随阳离子增大而增加,在其它卤化物中生成焓则随阳离子增大而减小:

	Li	Na	K	Rb	Cs
氟化物	−608	−575	−567	−558	−554kJ·mol⁻¹
氯化物	−407	−412	−437	−442	−449kJ·mol⁻¹

这主要是因为在晶格能的计算公式中,存在分数 $1/(r_{阴}+r_{阳})$,在氟化物的系列中,由于阴离子半径小,使这个分数值很迅速地降低,这个变化比相应金属的离解能和升华能的降低有更大的影响。

用碱金属氟化物氟化有机卤化物时,考虑到晶格能是有重要意义的。



在此 ΔG 主要决定于 MF 和 MCl 晶格能之间差值,因为这个差值是与下式成正比:

$$\frac{1}{r_{M^+}+r_{F^-}}-\frac{1}{r_{M^+}+r_{Cl^-}}=\frac{r_{Cl^-}+r_{F^-}}{(r_{M^+}+r_{F^-})(r_{M^+}+r_{Cl^-})}$$

M^+ 离子愈大,从 MF 产生 MCl 所需的能量愈小,而由C—Cl⟶C—F 变化所必须供给的能量也较小。所以对金属氟化物而言,如该金属形成的氯化物和氟化物是同晶的,则氟的交换能力随阳离子增大而增大。顺便提一句,因为在 AgCl 中有共价键成分,所以 AgF 和 AgCl 之间晶格能差值很小,这就是 AgF 具有特别高的氟化能力的原因。

卤化物生成焓的变化趋势，在周期表中特别地有规律，如图26.5中所示，就是第3周期元素氯化物的变化规律。

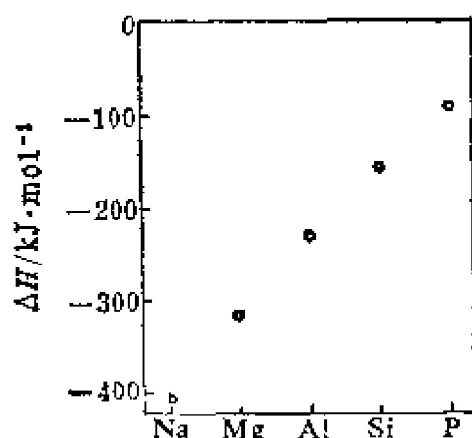


图 26.5. $NaCl$、$MgCl_2$、$AlCl_3$、$SiCl_4$ 和 PCl_5 的生成焓(每 35.5 克Cl)

就非卤原子达到该族最高价态所形成的化合物而言，卤化物(按一个卤原子计算)的生成焓，对其中非卤原子的原子序数对数作图，成直线关系。图 26.6 表示 I—IV 族元素氯化物的这种关系。

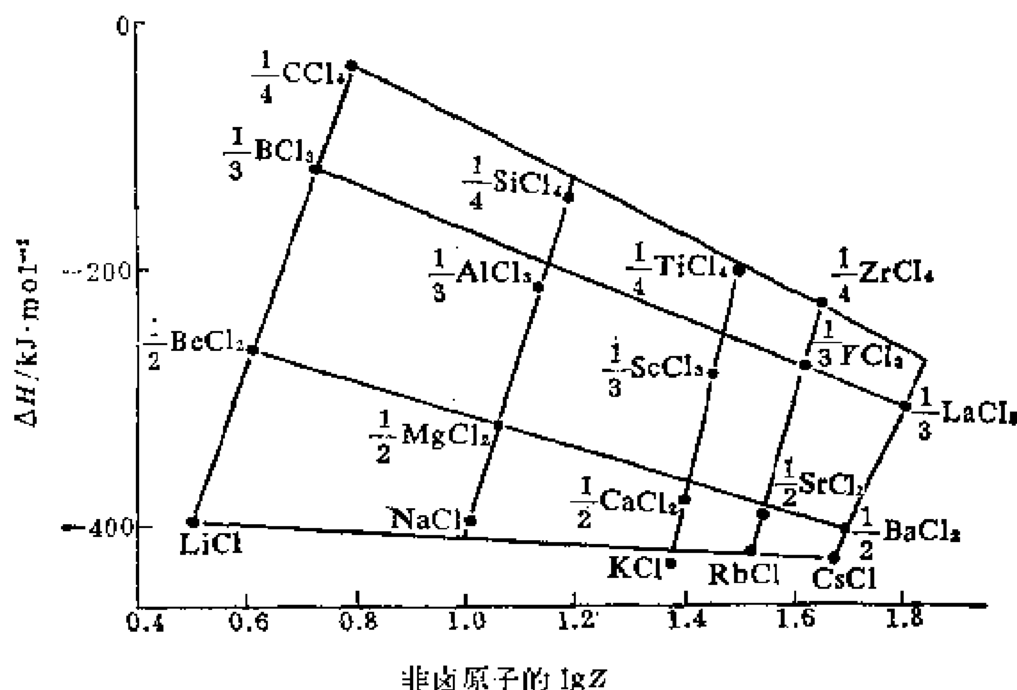
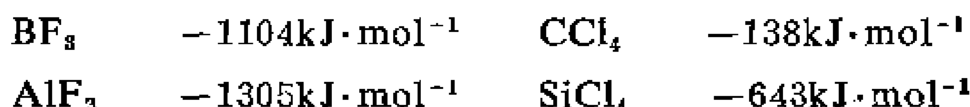


图 26.6. 一些简单氯化物的生成焓和 lgZ 之间近似直线的关系

Ⅰ、Ⅱ、ⅢA、ⅣA 和 VA 族元素的氯化物、溴化物和碘化物的生成焓，同族中是从上到下依次降低。在周期表其它的区域，其生成焓通常在同一族中，从上到下依次增加，但有些地方不规则，特别在开头两个周期中，就出现下列不规则的情况：



BF_3	$-1104 kJ \cdot mol^{-1}$	CCl_4	$-138 kJ \cdot mol^{-1}$
AlF_3	$-1305 kJ \cdot mol^{-1}$	$SiCl_4$	$-643 kJ \cdot mol^{-1}$

ⅥB 族氟化物是有趣的，它们生成焓 ΔH_f，SF_6为$-1100 kJ \cdot mol^{-1}$，SeF_6 为$-1030 kJ \cdot mol^{-1}$ 和 TeF_6 为$-1320 kJ \cdot mol^{-1}$。看来氟和某些原子形成特别强的键，这些原子应有空轨道，可用以形成π键，如在 Te 中的 4f 轨道，在这种状况下，卤素的孤对电子能通过反馈作用对键合作出少许贡献。

假想的卤化物的生成焓可用玻恩-哈伯(Born-Haber)的处理来计算。对变价元素的卤化物而言，图 26.7 中最上面的曲线是溴化物和碘化物中常见的典型曲线。

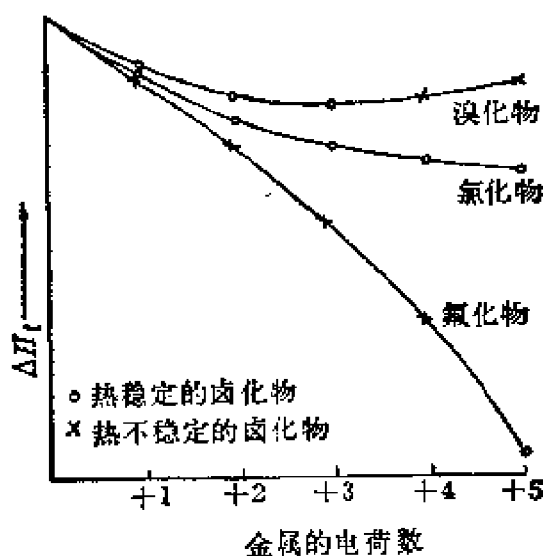


图 26.7. 与热稳定性有关的卤化物的生成焓

按照简单的理论，溴化物和氯化物之间或氯化物和氟化物之间所预计的热焓的降低系与电荷数平方成比例。由此可说明图中

下面两条曲线的形式。MBr_4 和 MBr_5 两者都是不稳定的，在转变成 MBr_3 时应放出能量，相反，所有五种氯化物却全都是稳定的。像经常在氟化物中所发生的情况那样，曲线凹向金属电荷数的轴时，较低价的氟化物是亚稳定的，在下列反应中应放出能量：

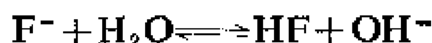


$$2MF_3 \longrightarrow MF + MF_5$$

必须强调，在非金属卤化物中，因为非金属必须形成单占有轨道，非金属呈现的电荷数是分两阶段形成的。当然，只有在形成键可以产生净结合能时，其价态中才有电子的激发。

26.7. 卤化物的水解

大多数碱金属卤化物和卤化钡都溶于水，虽然无疑地有一些离子发生水合，但 pH 值并不改变。然而碱金属氟化物有弱碱性反应，因为 HF 的电离比较弱：



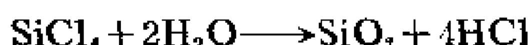
$$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$$

PbF_4 水解得到 PbO_2 和 HF，由于生成了高晶格能的 PbO_2 而且 4 个 F^- 离子有大的水合能，因此这个反应可以进行。

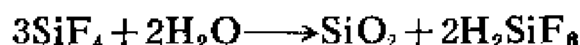
大多数共价卤化物能迅速水解：



$$BCl_3 + 3H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 3HCl$$



$$SiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4HCl$$



$$3SiF_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6$$



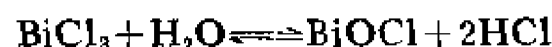
$$TeF_6 + 6H_2O \longrightarrow H_6TeO_6 + 6HF$$

层状晶格的卤化物常常分级水解，并且是可逆的：



$$FeCl_3 + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)Cl_2 + HCl$$

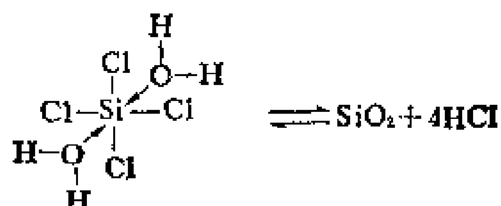
等等。所得溶液呈弱酸性反应。一些卤化物可逆地水解成卤氧化物：



$$BiCl_3 + H_2O \rightleftharpoons BiOCl + 2HCl$$

水解或许是由于水分子中的氧原子将一对电子供给中心原子

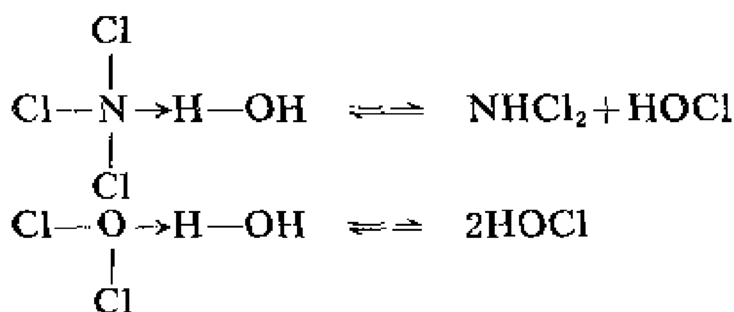
而引发的。例如:



$SiCl_4$ 生成焓很负，使人联想到 Si—Cl 键有某些双键特性，它必须包括从氯给出孤对电子占用了 Si 的 3d 轨道。在 sp^2d 杂化中，有一个 d 轨道被占有， 但其余空的 3d 轨道也能接受水中的氧原子所给出的电子。CCl_4 的生成焓较高， 它是以简单的 σ 键结合的，因为碳原子没有适当对称的低能级轨道可接受从水分子中给出的电子对，所以 CCl_4 不水解。

氟化物 TeF_6 比 SeF_6 更易水解， 它的生成焓比 SeF_6 的负得多。这可能由于或至少部分由于在 Te—F 键中， 能应用 4f 电子形成了 π 键的缘故。

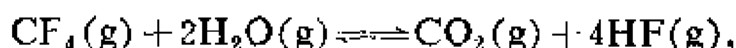
当共价卤化物中的中心原子已达到其最高共价数， 但仍有一对或更多孤对电子时， 可籍中心原子将电子对给予水分子的一个质子而引起水解:



这样的氯化物水解时，常常产生 HOCl 代替前面的水解产物HCl。NF_3 和 F_2O 不水解，因为氟的电负性很大， 以致于不能将电子给予另一些分子。

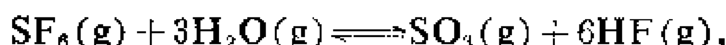
应该指出，共价卤化物在水中的稳定性，不完全决定于卤化物的热力学性质。下列反应的自由能变化指出， 它们在热力学上是

可以进行的:



$$CF_4(g)+2H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+4HF(g),$$

$$\Delta G^0=-151kJ\cdot mol^{-1}$$



$$SF_6(g)+3H_2O(g) \rightleftharpoons SO_3(g)+6HF(g),$$

$$\Delta G^0=-302kJ\cdot mol^{-1}$$

而在通常情况下，却并不发生明显的水解，这种现象必然是由于活化能太大所引起的。由于在上述每种情况下，中心原子呈现其最高价态，同时生成活化络合物要求电子结构完全重排，因此可以预计它们的活化能是相当大的。

26.8. 卤化物的颜色

不管是卤化物固体或卤化物溶液，除其中金属离子本身有特征颜色外，一般都是无色的。主要的例外是某些无水碘化物：AgI 黄色；PbI_2 辉黄色；BiI_3 深棕色；HgI_2 猩红色。

26.9. 水 合 物

氟化钠不生成水合物。氯化钠的水合物 $NaCl\cdot 2H_2O$，仅能在 263K 以下从饱和溶液中析出，而 NaBr 和 NaI，在普通温度下都可生成二水合物和五水合物。CaF_2 是无水的，但其它卤化钙生成水合物。与此相反，氟化钾和氟化银有水合物：$KF\cdot 2H_2O$、$AgF\cdot 2H_2O$ 和 $AgF\cdot 4H_2O$，而它们的其它卤化物却是无水的。在 $KF\cdot 2H_2O$ 中，每个 K^+ 和每个 F^- 被 2 个水分子和 4 个相反电荷的离子所包围，排列成近似的八面体，而每个 H_2O 则被 2 个 K^+ 和 2 个 F^- 离子所包围排列成四面体。

在极少数的例子中，氟化物和氯化物的水合程度是相同的，例如：



$FeF_2\cdot 4H_2O$



$FeCl_2\cdot 4H_2O$



$CoF_2 \cdot 2H_2O$ $CoCl_2 \cdot 2H_2O$

它们的结构尚不知道。

静电引力的研究为水合物形成的可能性提供了有用的指南。就 A^+和B^-一对离子而言，当 r_A^+和r_B^-大时，大概不会发生总能量降低。反之当离子半径都小时，如在 LiF 和 NaF 中那样，一般就不生成水合物。但是，因为在水合物生成过程中，能量降低也取决于各个离子水合作用而引起的能量的变化，最小的离子常有最大的水合能，水合物的生成则取决于相当精密的能量平衡。以 AgF 为例，它具有两个小的离子，但却能生成水合物。

许多金属的二卤化物生成含 $M(H_2O)_6^{2+}$离子的六水合物。例如：$MgCl_2 \cdot 6H_2O$、$FeCl_2 \cdot 6H_2O$、$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$。半径比规则指出，这些水合物应该具有萤石型结构，但事实上 $Mg(H_2O)_6Cl_2$ 是不大对称的。然而 $Mg(NH_3)_6Cl_2$ 则为萤石型晶格。

溶解度与生成水合物的难易程度有密切关系。在离子型卤化物中，溶解度随卤素离子的增大而增加；氟化物常常是很难溶的。在共价性较大的卤化物中，溶解度顺序一般是与此相反的。

26.10. 含卤络合物

含卤络合物一般含有 MX_4^{n-4} 离子和 MX_6^{n-6}离子，n 是金属的电荷数。应用 BrF_3 作为非水溶剂和氟化剂，已制得许多新的含氟络合物，其中金属具有不常见的电荷数，例如：Cs_2CoF_6、K_3CuF_6 和 $KIrF_6$。

中心金属离子较小时，含氟络合物在溶液中没有含氯络合物稳定，这或许因为后者才可能有明显的 π 键的缘故。较大的碱金属正离子的含氟络合物比相应的含氯络合物稳定。水合能对决定溶液中的有关稳定性也起一部分作用。

含氟络合物可分为不同的结构类型:

(i) 类似于简单卤化物的结构:

$KLaF_4$ 和 K_2UF_6 有 CaF_2 型结构(图 7.19),在 Ca^{2+}位置上,金属离子不规则地排列着。$BaUF_6$ 和 $BaThF_6$ 具有不规则的氟化镧型晶格(LaF_3 有 ReO_3 型结构,参阅图 7.23)。

(ii) 钙钛矿型晶格(图 7.27):

例如: $KMgF_3$、$KZnF_3$ 和 $KNiF_3$。

(iii) 缺氟的铀和钍络合物:

Na_3UF_7 具有萤石型晶格, 以 U^{4+}离子填充 1/4Ca^{2+}的位置,而 Na^+占有其余的 3/4 位置;F^-位置有 1/8 空缺。许多铀和钍络合物有类似晶格。

(iv) 不常见分子式的 IVA 和 VA 族元素络合物:

K_2NbF_7 含有 NbF_7^{2-}离子, 这个离子有 6 个氟在三角棱柱的角上,第七个氟一般位于与一个面中心正交的位置上;$(NH_4)_3SiF_7$ 含有八面体的 SiF_6^{2-} 离子和单个的 F^-离子。TaF_8^{3-} 有较特殊的正方扭棱柱体结构(图 33.1)。

(V) 氟铝酸盐:

这些盐类含有 AlF_6 的八面体, 这些八面体彼此连接成链或层,例如 Tl_2AlF_5(图 26.8)。

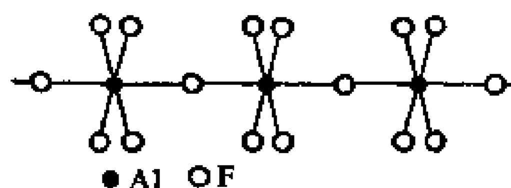


图 26.8. Tl_2AlF_5 中的单链离子

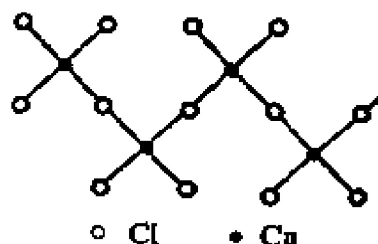


图 26.9. 在 $CsCuCl_3$ 中的双链离子

含氯络合物常含有限的络合阴离子。它们都没有 $KMgF_3$ 的钙钛矿型结构。$CsAuCl_3$ 除 Cs^+离子以外, 还含有等数目的四方形 $AuCl_4^-$离子和直线形 $AuCl_2^-$离子。Cs_2CuCl_4 含有限的$CuCl_4^{2-}$

离子，但 $CsCuCl_3$ 则具有双链(图26.9)。

在 K_2HgCl_4 和 K_2SnCl_4 中，含有以围绕着金属的八面体为基础所形成的链(图 26.10)，在 NH_4CdCl_3 中则形成双链。

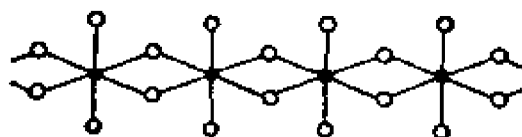


图 26.10. K_2HgCl_4 中的单链离子

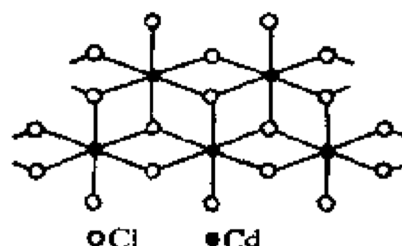


图 26.11. NH_4CdCl_3 中的双链离子

类卤素和类卤化物

26.11. 类卤化物

有一些负一价原子团，在它们的离子性和共价性的两种化合物中，呈现出类似卤素离子的性质。已经分离出四种相当于类卤素的共价二聚物，氰$(CN)_2$，硫氰$(SCN)_2$，硒氰$(SeCN)_2$和叠氮二硫化碳$(SCSN_3)_2$(表 26.3)。

表 26.3 类卤离子和类卤素

类卤化物	离子	类卤素
氰化物	CN^-	氰$(CN)_2$
氰酸盐	OCN^-	
硫氰酸盐	SCN^-	硫氰$(SCN)_2$
硒氰酸盐	$SeCN^-$	硒氰$(SeCN)_2$
碲氰酸盐	$TeCN^-$	
叠氮化物	N_3^-	
叠氮二硫代碳酸盐	$SCSN_3^-$	叠氮二硫化碳$(SCSN_3)_2$
异氰酸盐	ONC^-	

类卤素和类卤化物特征反应如下：

(1) 类卤素母体是挥发性的分子化合物，分子中含有两个对称结合的基团 X—X。它们以类似卤素的方式和碱反应：



$$(CN)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons CN^- + OCN^- + H_2O$$

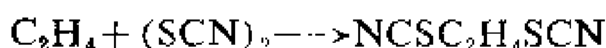


$$(SCSN_3)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons SCSN_3^- + OSCSN_3^- + H_2O$$



$$[Cl_2 + 2OH^- \rightleftharpoons Cl^- + OCl^- + H_2O]$$

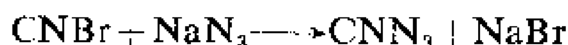
它们也和烯烃或其它不饱和分子生成加成化合物：



$$C_2H_4 + (SCN)_2 \longrightarrow NCSC_2H_4SCN$$

(2) 已知有类卤素和类卤素形成的互化物和类卤素与卤素形成的化合物。氯化氰和溴化氰 CNCl 和 CNBr 是用 Cl_2 或 Br_2 与 HCN 作用而制得。在氰的氟化产物中，已用光谱法鉴定出氟化氰。

叠氮化氯 ClN_3、叠氮化溴 BrN_3 和叠氮化碘 IN_3 也已制得。在氯仿中，硫氰$(SCN)_2$和氯结合得到白色的 SCNCl 结晶。溴化氰和叠氮化钠反应得到叠氮化氰：



$$CNBr + NaN_3 \longrightarrow CNN_3 + NaBr$$

已制得如CN(SCN)和CN(SeCN)之类化合物的结晶。

(3) 类卤素和各种金属反应得到含 X^-阴离子的盐；银、汞(I)和铅(II)的盐与对应的卤化物类似，也难溶于水。

(4) 负一价原子团和氢生成酸 HX，它和氢卤酸相比是很弱的酸。







HN_3	$pK_a = 4.4$
HCN	$= 8.9$
HCl	$= -7.4$

酸性强弱的差异，应该是由于(a)H—X 键能和(b)X^- 离子水合能的差异而引起的。

(5) 类卤化物生成的离子，类似多卤离子，如 $NH_4(SCN)_3$ 和

$K(SeCN)_3$类似KCl_3。也有金属类卤化物的络合物类似于为数较少的卤化物的络合物，例如：$Fe(CN)_6^{3-}$（对照FeF_6^{3-}）。相似的卤化物和类卤化物的络合物，其稳定性常有很大的差异。

(6) 分子型的类卤化合物类似分子型卤化物，例如，能生成CH_3NCO和$Si(NCO)_4$，然而它们与卤素不同，由于连接的位置不同可以生成同分异构体，如在CH_3SCN或CH_3NCS中那样。

(7) 和卤素离子相同，用适当的氧化剂可使类卤素离子氧化成类卤素母体。

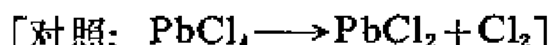


$$2Fe^{3+}+2SCN^- \longrightarrow 2Fe^{2+}+(SCN)_2$$

或简单地加热铅(Ⅳ)盐：



$$Pb(SeCN)_4 \longrightarrow Pb(SeCN)_2+(SeCN)_2$$



[对照：$PbCl_4 \longrightarrow PbCl_2+Cl_2$]

26.12. 类卤素

氰$(CN)_2$，是单独加热$AgCN$或使$Hg(CN)_2$和$HgCl_2$一起加热制得：



$$2AgCN \longrightarrow 2Ag+(CN)_2$$



$$Hg(CN)_2+HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2+(CN)_2$$

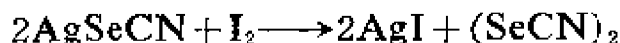
硫氰$(SCN)_2$是用溴与悬浮于乙醚的$AgSCN$作用而释出的：



$$2AgSCN+Br_2 \longrightarrow 2AgBr+(SCN)_2$$

这个黄色固体，在室温下不可逆地聚合成一种不溶的砖红色物质。其二聚物使碘化物氧化为碘，Cu^+氧化为Cu^{2+}离子。

硒氰$(SeCN)_2$，也是黄色结晶，用碘从$AgSeCN$中置换制得：



$$2AgSeCN+I_2 \longrightarrow 2AgI+(SeCN)_2$$

当$KSCSN_3$用过氧化氢氧化时，生成叠氮二硫化碳的白色结晶。



$$CS_2+KN_3 \xrightarrow{310K} KSCSN_3 \xrightarrow{H_2O_2} (SCSN_3)_2$$

这个化合物在室温时会分解:



$$(SCSN_3)_2 \longrightarrow 2N_2 + 2S + (SCN)_2$$

进修读物

V. Gutmann (Ed.), Halogen Chemistry, Vol. 3, Academic Press, New York, 1967.

J. H. Conterford and R. Colton, Halides of the second and third row transition metals, Wiley — Interscience, New York, 1968.

R. Colton and J. H. Canterford, Halides of the first-row transition metals, Wiley-Interscience, New York, 1969.